



# Caractérisations structurales in situ avancées d'oxydes dérivées de la pérovskite pour des applications électrochimiques à haute température

Thibault Broux

## ► To cite this version:

Thibault Broux. Caractérisations structurales in situ avancées d'oxydes dérivées de la pérovskite pour des applications électrochimiques à haute température. Autre. Université de Rennes, 2014. Français. NNT : 2014REN1S125 . tel-01142404

**HAL Id: tel-01142404**

**<https://theses.hal.science/tel-01142404>**

Submitted on 15 Apr 2015

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



**THÈSE / UNIVERSITÉ DE RENNES 1**  
*sous le sceau de l'Université Européenne de Bretagne*

pour le grade de  
**DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE RENNES 1**  
*Mention : Chimie*

**Ecole doctorale Sciences de la Matière**

présentée par

**Thibault Broux**

Préparée à l'unité de recherche UMR 6226 CNRS  
Institut des Sciences Chimiques de Rennes  
U.F.R. Structure et Propriétés de la Matière

**Caractérisations  
structurales *in situ*  
avancées d'oxydes de  
structures dérivées de  
la pérovskite pour des  
applications  
électrochimiques à  
haute température**

**Thèse soutenue à Rennes  
le 3 décembre 2014**

devant le jury composé de :

**Olivier MENTRÉ**

Directeur de recherche, UCCS / *rapporteur*

**Vincent CAIGNAERT**

Professeur, CRISMAT / *rapporteur*

**Colin GREAVES**

Professeur, School of Chemistry, Birmingham / *examineur*

**Jean-Marc BASSAT**

Directeur de recherche, ICMCB / *examineur*

**Carmelo PRESTIPINO**

Chargé de recherche, ISCR / *examineur*

**Olivier HERNANDEZ**

Maître de conférences, ISCR / *co-directeur de thèse*

**Mona BAHOUT**

Maître de conférences, ISCR / *directeur de thèse*



## Résumé

---

Ce travail de thèse se situe dans la thématique des oxydes dérivés de la pérovskite ayant des propriétés de conduction mixte tels que les structures de type  $K_2NiF_4$ , les pérovskites doubles et la brownmillérite. Cette aptitude à conduire à la fois l'oxygène et les électrons présente un intérêt pour des dispositifs électrochimiques fonctionnant à haute température et notamment en tant qu'électrode pour les piles à combustible à oxyde solide. Plus précisément, cette thèse concerne la synthèse et l'étude cristallographique avancée de la réactivité de ces matériaux essentiellement par les grands instruments par le biais de la diffraction de neutrons (NPD) et des rayons X synchrotron. Le travail préliminaire à ces études implique de la synthèse inorganique par voie solide ou par voie sol-gel, l'analyse thermogravimétrique et la titration iodométrique. Des cellules de réactivité originales ont été développées spécialement à l'ISCR pour l'étude *in situ* du comportement redox sous différents flux gazeux et en fonction de la température à la fois dans le cadre de la diffraction des neutrons et rayons X synchrotron. L'étude *in situ* par NPD des composés  $La_{2-x}Sr_xMnO_{4+\delta}$  où  $x = 2,0$  et  $x = 0,8$  qui dérivent du composé de cathode de référence  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$  a permis de suivre l'évolution structurale en fonction du  $\delta$  en conditions réductrices pour  $x = 2,0$  et en conditions oxydantes pour  $x = 0,8$ . L'étude DRX synchrotron de  $Pr_2NiO_{4,22}$  a permis de mettre en évidence la symétrie monoclinique à température ambiante alors que les études précédentes annonçaient une symétrie orthorhombique. Les variations structurales notamment la transition vers la phase HTT sont accompagnées d'une modulation incommensurable qui persiste jusqu'à au moins 900 °C.

L'étude des pérovskites doubles  $NdBaCo_{2-x}Mn_xO_{5+\delta}$  où  $0 \leq x \leq 2$  a permis de montrer que ces matériaux présentent des conductivités électriques totales très prometteuses pour des applications en tant que cathode de SOFC. De plus, la confrontation de la dynamique moléculaire et de la NPD combinée à la MEM pour le composé  $x = 0$  a permis d'élucider le mécanisme de diffusion de l'oxygène dans cette famille de composés.

L'étude par NPD de la réduction de  $LaSrFeCoO_6$  vers  $LaSrFeCoO_5$  de structure brownmillérite a permis de mettre en évidence que la structure réduite persiste à haute température et l'évolution de la mise en ordre des moments magnétiques lors du refroidissement de  $LaSrFeCoO_5$ .



# Table des matières

---

## Chapitre 1. Matériaux pour les SOFC : état de l'art .....1

1. Les piles SOFC conventionnelles .....	3
1.1. Principe de fonctionnement.....	3
1.2. Matériaux utilisés .....	4
1.2.1. Electrolyte .....	5
1.2.2. Cathode.....	6
1.2.3. Anode .....	7
1.2.4. Interconnexions .....	7
2. SOFC à température de fonctionnement intermédiaires .....	9
2.1. Intérêt des conducteurs mixtes .....	9
2.2. Diffusion de l'oxygène dans les oxydes.....	10
2.2.1. Généralités.....	10
2.2.2. Définition des coefficients de diffusion .....	12
3. Variations structurales possibles de la pérovskite.....	16
3.1. La pérovskite $ABO_3$ .....	16
3.2. Phases dérivées de la pérovskite : .....	17
4. Conclusions et objectifs .....	31

## Chapitre 2. Techniques expérimentales.....39

1. Synthèse .....	41
1.1. Voie céramique .....	41
1.2. Voie chimique .....	41
2. Caractérisations de laboratoire .....	44
2.1. Diffraction des rayons X .....	44

2.2. Analyse thermogravimétrique .....	47
2.4. Mesures magnétiques .....	51
2.5. Mesures de la conductivité électrique .....	52
3. Techniques de diffraction sur grands instruments.....	53
3.1. Diffraction des neutrons .....	53
3.2. Diffraction des rayons X synchrotron .....	62
4. Méthodes d'analyses des données .....	65
4.1. Affinement de Rietveld .....	65
4.2. Méthode d'entropie maximale.....	71
5. Conclusions .....	78
<b>Chapitre 3. Manganites de structure de type <math>K_2NiF_4</math>.....</b>	<b>81</b>
1. Réduction de $Sr_2MnO_4$ vers $Sr_2MnO_{3,5}$ .....	83
1.1. Synthèse, analyses préliminaires et conditions expérimentales de la NPD .....	84
1.2. Résultats et discussions .....	86
1.3. Conclusions .....	97
2. Dopage au lanthane : de $Sr_2MnO_4$ vers $La_{2-x}Sr_xMnO_{4+\delta}$ où $0,7 \leq x \leq 1,0$ .....	98
2.1. Synthèses et analyses préliminaires de $La_{2-x}Sr_xMnO_{4+\delta}$ avec $0,7 \leq x \leq 1,0$ .....	98
2.2. Comportement en conditions d'oxydation de $La_{2-x}Sr_xMnO_{4+\delta}$ avec $0,7 \leq x \leq 1,0$ .....	101
2.3. Conclusions .....	104
3. Etude structurale <i>in situ</i> par NPD de $La_{1,2}Sr_{0,8}MnO_{4+\delta}$ en condition d'oxydation et mesures magnétiques.....	105
3.1. Oxydation de $La_{1,2}Sr_{0,8}MnO_{4+\delta}$ étudiée <i>in situ</i> par NPD .....	105
3.1.4. Conclusions sur l'étude de NPD .....	120
3.2. Etude de la dépendance du magnétisme en fonction de la stœchiométrie en oxygène de $La_{1,2}Sr_{0,8}MnO_{4+\delta}$ .....	124
4. Conclusions et objectifs .....	126

## **Chapitre 4. $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ revisité par DRX synchrotron .....134**

1. Partie expérimentale .....	137
1.1. Synthèse .....	137
1.2. Analyses préliminaires .....	137
1.3. DRX synchrotron .....	138
2. Structure et microstructure des échantillons de $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ à température ambiante .....	140
2.1. $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ céramique .....	140
2.2. $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ commercial .....	146
2.3. $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ sol-gel .....	149
3. Evolution en fonction de la température .....	152
3.1. Analyses thermogravimétriques .....	152
3.2. DRX synchrotron <i>in situ</i> .....	158
4. Conclusions et objectifs .....	170

## **Chapitre 5. Pérovskites de manganèse et de cobalt .....176**

1. Analyses structurales des composés $\text{NdBaCo}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_{5+\delta}$ ( $0 < x < 2$ ) à température ambiante 179	
1.1. Synthèse et analyses structurales préliminaires .....	179
1.2. Analyse structurale du composé $x = 0$ par DRX synchrotron .....	184
2. Etude de $\text{NdBaCo}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_{5+\delta}$ ( $0 < x < 2$ ) en tant que cathode pour SOFC .....	189
2.1. Analyse thermogravimétrique et DRX <i>ex situ</i> subséquente .....	189
2.2. DRX laboratoire en fonction de la température .....	192
2.3. Mesures de conductivité totale .....	195
2.4. Compatibilité avec les électrolytes fonctionnant à température intermédiaires .....	197
3. Clarification du mécanisme de diffusion de l'oxygène .....	198
3.1. Calculs de dynamiques moléculaire .....	199



3.2. NPD combinée à la MEM .....	201
4. Conclusions et objectifs .....	207
<b>Chapitre 6. De la pérovskite à la brownmillérite .....</b>	<b>212</b>
1. Réduction <i>ex situ</i> de la pérovskite $\text{LaSrFeCoO}_6$ en brownmillérite $\text{LaSrFeCoO}_5$ .....	215
2. Etude <i>in situ</i> de la réduction de $\text{LaSrFeCoO}_6$ vers $\text{LaSrFeCoO}_5$ .....	217
2.1. Synthèse, analyses préliminaires et conditions expérimentales de diffraction .....	217
2.2. Structure du composé à l'ambiante .....	219
2.3. Disparition de la distorsion rhomboédrique initiale .....	220
2.4. Réduction sous hydrogène .....	225
2.5. Structure magnétique de la brownmillérite $\text{LaSrFeCoO}_5$ .....	235
3. Mesures de conductivité totale de $\text{LaSrFeCoO}_6$ .....	241
4. Conclusions .....	243
<b>Conclusion générale et perspectives .....</b>	<b>248</b>





# Chapitre 1. Matériaux pour les SOFC : état de l'art

---

Une pile est définie comme un système permettant de convertir l'énergie chimique d'une réaction directement en énergie électrique. Le terme « pile à combustible » précise que la réaction s'effectue de manière continue tant que le combustible est fourni. La réaction la plus fréquemment utilisée est celle entre l'hydrogène et l'oxygène, qui en termes de produits rejetés est écologiquement intéressante puisqu'elle ne produit que de l'eau. Cette réaction est exactement l'inverse de celle de l'électrolyse de l'eau où l'énergie électrique permet de dissocier la molécule d'eau en hydrogène et oxygène et qui fut réalisée pour la première fois au début du XIX<sup>ème</sup> siècle par deux chimistes britanniques, William Nicholson (1753-1815) et Sir Anthony Carlisle (1768-1840). Le principe de pile à combustible a été mis en évidence par Christian Friedrich Schönbein (1799-1868) en 1838 et le premier prototype fut réalisé par William Robert Grove (1811-1896) en 1839. Cette technologie est restée en suspens pendant près d'un siècle et ce n'est que dans les années 60-70 que le développement des piles à combustible s'est accéléré et trouva sa première application concrète 130 ans plus tard pour la production d'énergie dans les programmes spatiaux GEMINI et APOLLO.

Aujourd'hui la problématique de la production et du stockage d'énergie est un des enjeux majeurs de l'humanité puisque la demande en énergie ne cesse de s'accroître alors que les principales sources d'énergie non renouvelables que sont le pétrole (~ 33% de la production mondiale en 2008 [1]), le charbon (~ 27% de la production mondiale en 2008 [1]) et le gaz naturel (~ 21% de la production mondiale en 2008 [1]) sont par définition des ressources en quantité limitée. A cette problématique énergétique s'ajoute celle de l'environnement qui inclue le réchauffement climatique induit par la production massive de gaz à effet de serre issus des énergies fossiles. Dans ce contexte, le développement d'énergies renouvelables est primordial. Cependant un des principaux problèmes des énergies renouvelables est le stockage de la production énergétique. Un moyen pour pallier ce problème est la production d'hydrogène qui pourra ensuite être utilisé dans les piles à combustible.

Les principaux types de pile à combustible les plus développés et présentant les performances les plus prometteuses sont : la pile à membrane polymère, appelée PEM (pour *Polymer Electrolyte Membrane*), et les piles à oxyde céramique, appelées SOFC (pour *Solid Oxide Fuel Cell*). Les

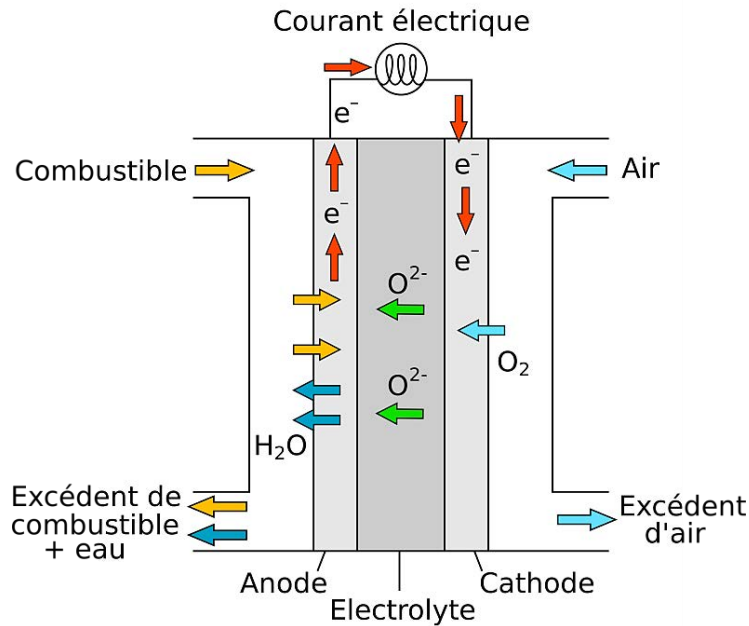
différents types de pile à combustible se différencient principalement par leur électrolyte. L'électrolyte d'une PEM est conducteur d'ion  $H^+$  et fonctionne à basse température (100 – 200 °C) alors que celui d'une SOFC est conducteur d'ion  $O^{2-}$  et fonctionne à plus haute température (700 – 1000 °C). L'intérêt principal des SOFC réside dans leur rendement énergétique qui devient très intéressant lorsque l'énergie est récupérée simultanément sous forme d'électricité et de chaleur, on parle alors de cogénération. C'est dans cette dernière catégorie de pile à combustible que se situe ce travail de thèse.

# 1. Les piles SOFC conventionnelles

## 1.1. Principe de fonctionnement

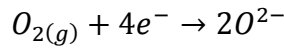
### 1.1.1. Réactions mises en jeu

Le rôle d'une pile SOFC est de convertir l'énergie chimique de la réaction entre l'hydrogène et l'oxygène en énergie électrique. Le principe de fonctionnement est schématisé sur Figure 1-1.

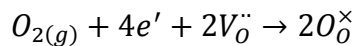


**Figure 1-1. Schéma du principe de fonctionnement d'une SOFC.**

Pour ce type de pile, l'hydrogène et l'oxygène sont séparés dans deux compartiments différents : anodique et cathodique respectivement. L'oxygène provenant du compartiment cathodique est réduit en ions  $O^{2-}$  à la cathode suivant la réaction suivante :

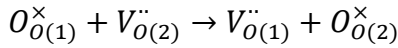


En adoptant la notation de Kröger-Vink [2] qui tient compte des défauts ponctuels du solide, cette réaction peut s'écrire de la manière suivante :

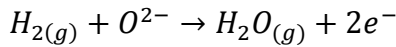


Où  $e'$  est un électron provenant de l'électrode,  $V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$  représente une lacune en oxygène et  $O_{\text{O}}^{\times}$  un ion oxygène.

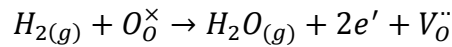
Ensuite les ions  $O^{2-}$  vont migrer au sein de l'électrolyte d'un site (1) vers un site (2) grâce aux lacunes présentes dans le solide. Ce mécanisme peut s'écrire de la manière suivante :



Afin de fermer le circuit, les ions  $O^{2-}$  vont se recombiner avec le dihydrogène gazeux provenant du compartiment anodique produisant ainsi de l'eau et permettant également la circulation des électrons.



Ou encore :



Cette dernière réaction, qui est l'inverse de celle de l'électrolyse de l'eau, permet la conversion directe de l'hydrogène en énergie électrique et en chaleur. Cette réaction est exothermique avec des tensions théoriques correspondantes de 1,23 V si l'eau est formée à l'état gazeux et 1,18 V si l'eau est formée à l'état liquide.

## 1.2. Matériaux utilisés

Une première génération de SOFC a vu le jour à la fin des années 90 (Siemens-Westinghouse) pour des tests à grande échelle. Les caractéristiques de base requises pour le bon fonctionnement ainsi que les matériaux utilisés sont détaillés dans les sous-sections suivantes. Une SOFC est composée d'une multitude de cellules de réaction, chacune faite de quatre couches de matériaux : l'anode, la cathode, l'électrolyte et les interconnexions.

Une pile est constituée de ces quatre couches superposées qui possèdent une épaisseur typique de quelques millimètres. Le potentiel délivré par une cellule de réaction étant d'environ 1 Volt, des centaines de ces piles sont associées en série et en parallèle pour former ce que le grand public

appelle une SOCF. Les céramiques utilisées dans les SOFC ne deviennent actives que lorsqu'elles atteignent une très haute température de l'ordre de 1000 °C ce qui représente un défi en termes de développement de matériaux. Les matériaux pour SOFC majoritairement utilisés ainsi que leurs limitations et les différentes voies pour améliorer les performances de la pile ont été répertoriés dans des articles de revue [3-7].

### 1.2.1. Electrolyte

Dans les SOFC, l'électrolyte a pour but de véhiculer les ions  $O^{2-}$  entre la cathode et l'anode. Pour ce faire l'électrolyte doit être un conducteur purement ionique. Il doit être isolant électronique afin d'éviter les courts-circuits entre les deux électrodes et dense afin d'éviter la diffusion de gaz entre les compartiments anodiques et cathodiques.

Le matériau de référence en tant qu'électrolyte qui remplit ces conditions pour la première génération de SOFC est l'oxyde de zircon stabilisé à l'yttrium (YSZ) de formule  $(ZrO_2)_{1-x}(Y_2O_3)_x$  avec  $x = 0,08$  (noté 8YSZ) dont la conductivité ionique à 1000 °C est d'environ 0,1 S/cm [8].

Cependant un fonctionnement à long terme à cette température induit la formation de phases parasites (détaillées dans la section 1.2.2.) qui nuisent aux performances globales de la pile à cause de l'interdiffusion de cations entre les électrodes et l'électrolyte. Afin de limiter les réactions d'interdiffusion la diminution de la température de fonctionnement de la pile est une solution qui a été envisagée. Cependant, la diminution de la température de fonctionnement de la pile engendre un autre problème qui est la chute drastique des performances due à la diminution de la conductivité ionique de l'électrolyte YSZ qui passe d'environ 0,1 S/cm à 1000 °C à une valeur inférieure à 0,01 S/cm à 600 °C [5]. Deux idées ont été imaginées pour pallier ce problème : diminuer l'épaisseur de l'électrolyte (actuellement jusqu'à 5-10  $\mu m$ ) ou bien développer de nouveaux matériaux d'électrolyte.

En ce qui concerne le développement de nouveaux électrolytes ayant une conductivité ionique suffisante à une température intermédiaire, typiquement supérieure à 0,1 S/cm entre 600 et 900 °C, les matériaux à base d'oxyde de cérium ont fait leurs preuves [9-11]. Ici, le cérium tétravalent  $Ce^{4+}$  est partiellement substitué par un ion trivalent  $M^{3+}$  tel que  $Gd^{3+}$ ,  $Y^{3+}$ , ou encore  $Sm^{3+}$  donnant la



formule  $\text{Ce}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{2-\delta}$  (notée MDC) où  $0,05 \leq x \leq 0,2$ . Ces matériaux présentent une conduction ionique de l'ordre de 0,1 S/cm à 700 °C.

Le gallate de lanthane dopé  $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Ga}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{2,85}$  (noté LSGM) de structure pérovskite peut aussi être évoqué en tant que matériau d'électrolyte alternatif. Sa conductivité ionique est supérieure à celle de YSZ mais légèrement inférieure à celle de la cérine dopée au gadolinium à 600 °C [12].

### 1.2.2. Cathode

La cathode doit catalyser la réduction de l'oxygène et être poreuse afin de permettre au gaz de circuler. Elle doit aussi être conductrice électronique avec des valeurs de conductivité totale typiquement supérieures à 100 S/cm. L'un des premiers matériaux étudié en tant que cathode dans les piles SOFC est l'oxyde mixte de lanthane et manganèse  $\text{LaMnO}_3$  qui possède une conductivité de l'ordre de 100 S/cm à 700 °C. Par la suite le dopage de  $\text{LaMnO}_3$  par du strontium a permis d'augmenter grandement la conductivité jusqu'à 300 S/cm selon le taux de dopage.  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$  (LSM) est donc devenu le matériau de cathode de référence pour les SOFC [13]. Cependant comme évoqué dans la partie précédente LSM présente des problèmes d'instabilité à long terme vis-à-vis de l'électrolyte. En effet cet oxyde peut réagir avec YSZ pour donner des phases comme  $\text{SrZrO}_3$  ou  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  qui sont isolantes donc néfastes pour les performances globales de la pile [14].

Un autre aspect doit également être mentionné : la compatibilité mécanique entre les différents composés de la pile pour évaluer la stabilité à long terme du système. En effet, lors du chauffage pour la mise en route de la pile les matériaux subissent une forte expansion thermique. C'est pourquoi les coefficients d'expansion thermique (TEC pour *Thermal Expansion Coefficient*) des matériaux d'électrodes et d'électrolyte doivent avoir des valeurs similaires pour limiter les contraintes mécaniques qui pourraient engendrer une délamination des électrodes et de l'électrolyte.

### 1.2.3. Anode

D'un point de vue électrochimique, le rôle de l'anode est de catalyser la réaction d'oxydation du combustible (par exemple l'hydrogène). La réaction de  $H_2$  avec les ions oxyde diffusés au travers de l'électrolyte produit de l'eau et des électrons. À l'instar de la cathode, l'anode doit conduire les électrons. En revanche, les conditions de fonctionnement dans le compartiment anodique correspondent à une très faible pression partielle d'oxygène avec une  $pO_2$  variant typiquement entre  $10^{-21}$  et  $10^{-24}$  atm à 900 °C. Ainsi, les principales conditions requises diffèrent du matériau cathodique par la stabilité à haute température en conditions réductrices et la stabilité redox (aptitude à supporter les changements d'atmosphère lors de la remise de la cellule à l'air, après fonctionnement). De plus, la compatibilité chimique et thermomécanique avec l'électrolyte est requise.

Introduit par Spacil dans les années 1960 [15], le cermet de nickel et d'YSZ (Ni-YSZ) est actuellement, le matériau d'anode le plus utilisé dans les SOFC. Il est d'une très grande efficacité électrochimique vis-à-vis de la réaction d'oxydation de l'hydrogène car le nickel en est le meilleur catalyseur. En dépit de ses excellentes propriétés catalytiques pour l'oxydation de l'hydrogène, le nickel a tendance à fritter aux températures de fonctionnement des SOFC et à s'agglomérer si sa concentration est trop importante provoquant la dégradation de la pile. Avec l'utilisation d'hydrocarbures comme combustible, les principaux désavantages associés à l'utilisation du cermet Ni/YSZ restent la contamination au soufre contenu dans le gaz naturel [4] et sa tendance à catalyser la formation de carbone.

### 1.2.4. Interconnexions

Les interconnexions sont chargées de collecter et de délivrer les électrons produits lors de la réaction électrochimique du cœur de pile et d'assurer une connexion en série de chaque pile, combinant ainsi la production de chacune. Ils doivent également assurer une bonne étanchéité entre les compartiments cathodiques et anodiques pour éviter le mélange des constituants gazeux. Ils peuvent être soit une couche métallique soit une céramique disposée entre chaque pile individuelle. En raison de son exposition aux côtés réducteurs et oxydants des pile aux hautes températures,

l'interconnexion doit être extrêmement stable chimiquement vis-à-vis des composants à son contact et aussi en termes de TEC afin de minimiser les contraintes thermomécaniques. C'est pourquoi les efforts sur le développement de matériaux d'interconnexion ont été principalement axés sur les oxydes à structure pérovskite, notamment les chromites de lanthane [16]. Cependant, ces céramiques sont très onéreuses et le coût de leur mise en œuvre est également élevé. De plus leur conductivité n'est suffisante que pour des températures de fonctionnement de l'ordre de 1000 °C. Dans l'optique de SOFC fonctionnant aux alentours de 600 – 800 °C, les interconnexions métalliques présenteraient des avantages par rapport aux matériaux céramiques en termes de conductivité électrique et de coût de mise en œuvre.

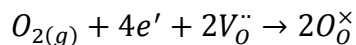
## 2. SOFC à température de fonctionnement intermédiaires

### 2.1. Intérêt des conducteurs mixtes

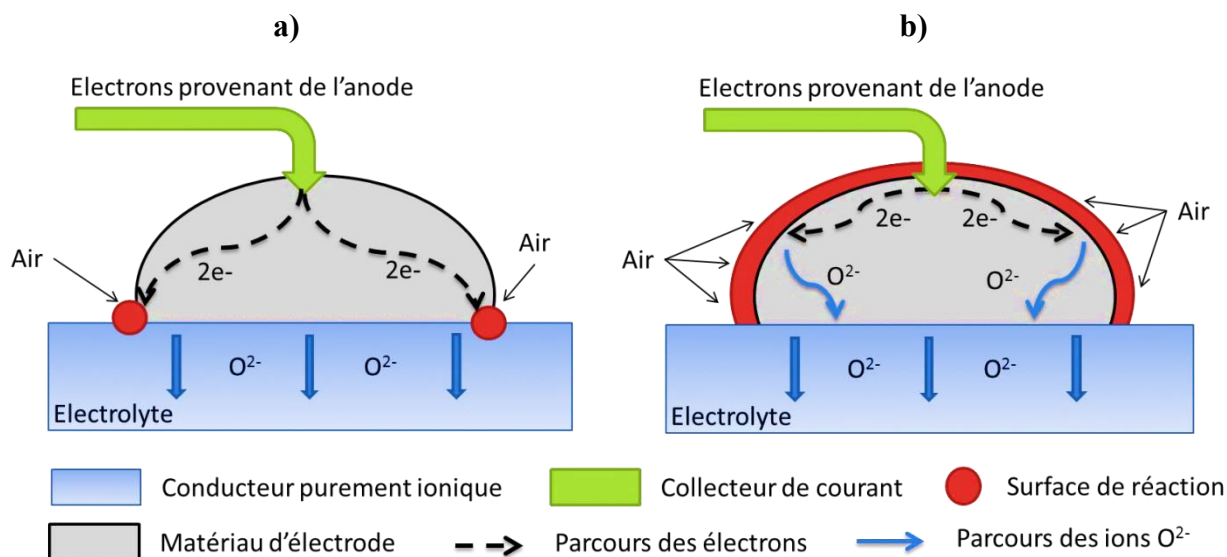
En utilisant LSM en tant qu'électrode, YSZ en tant qu'électrolyte et le cermet Ni-YSZ en tant qu'anode la première génération de SOFC a montré des performances satisfaisantes. Cependant certains aspects, principalement induit par le fonctionnement à haute température ont mis en évidence les limites de ces matériaux. Les problèmes qui ressortent majoritairement sont le coût des matériaux utilisés pour les interconnexions ainsi que la réactivité entre les différents composants de la pile. Une solution envisageable pour pallier ces problèmes semble être de diminuer la température de fonctionnement. Cependant comme évoqué précédemment, diminuer la température de fonctionnement engendre une baisse de l'activité électrocatalytique des électrodes et la conduction ionique de l'électrolyte.

Du point de vue des électrodes, l'utilisation d'oxyde avec des propriétés de conduction à la fois ionique et électronique (MIEC pour *Mixed Ionic and Electronic Conductor*) est une piste explorée par de nombreux groupes de recherche dans le but de maintenir des performances satisfaisantes à des températures relativement basses dites intermédiaires (600 – 800 °C) [17]. Les MIEC font également l'objet de recherche dans d'autres champs d'application tels que les membranes céramiques pour la séparation d'oxygène [18] et les détecteurs de gaz [19].

L'intérêt d'utiliser un MIEC en tant qu'électrode est décrit dans la Figure 1-2 en prenant comme exemple la cathode. Comme évoqué précédemment l'oxygène provenant du compartiment cathodique est réduit en ions  $O^{2-}$  par la cathode suivant la réaction suivante :



Cette réaction peut se faire que là où sont présents simultanément les électrons de la cathode, l'électrolyte et l'oxygène gazeux. Cet endroit appelé point triple (ou TPB pour *Triple Phase Boundary*) est montré en rouge sur la Figure 1-2 a). C'est pour l'utilisation de conducteurs mixtes en tant qu'électrode permet d'étendre la surface de réaction entre le gaz et l'électrode comme montré en rouge sur la Figure 1-2 b).



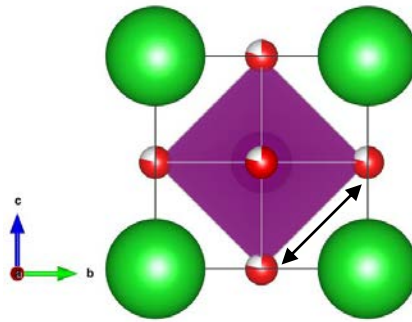
**Figure 1-2. a) Réaction à la cathode sans MIEC en tant qu'électrode – b) Réaction à la cathode avec un MIEC en tant qu'électrode.**

Dans un premier temps, les performances des cathodes LSM ont été augmentées grâce à l'amélioration de leur microstructure et en réalisant un mélange d'une certaine quantité de matériau d'électrolyte avec le matériau de la cathode (LSM) afin de multiplier les zones de point triple. Et par la suite des matériaux de type pérovskite de structure cubique (ou pseudo-cubique) présentant une conductivité mixte comme  $La_{0,7}Sr_{0,3}CoO_{3-\delta}$  (LSC) [20],  $La_{1-x}Sr_xFeO_{3-\delta}$  (LSF) [21] ou  $La_{0,58}Sr_{0,4}Fe_{0,8}Co_{0,2}O_{3-\delta}$  (LSCF) [22] ont été développés pour une utilisation à plus basse température.

## 2.2. Diffusion de l'oxygène dans les oxydes

### 2.2.1. Généralités

Le transport de l'oxygène implique la migration d'ions oxygène vers le site lacunaire voisin le plus proche, schématiquement montré dans la Figure 1-3, et dont le mécanisme est détaillé de manière extensive dans la revue [23].



**Figure 1-3. Représentation schématique du mécanisme de transport de l'oxygène dans la pérovskite cubique possédant des lacunes en oxygène désordonnées [23].**

La diffusion de l'oxygène dans les solides est un phénomène complexe qui implique à la fois les nœuds et les défauts du réseau cristallin. Dans les oxydes, les ions oxygène sont principalement situés sur les nœuds du réseau, cependant dans certains cas des espaces entre ces réseaux appelés sites interstitiels sont présents. Dans ces deux cas, le site peut soit être occupé par un ion oxygène soit être lacunaire. En ce qui concerne le cadre de ces travaux, il existe trois mécanismes pour les oxydes dépendant de la nature des défauts au sein du matériau :

**i. La diffusion par mécanisme purement interstitiel**

Dans le mécanisme purement interstitiel, les ions positionnés dans le site interstitiel migrent dans le réseau en sautant d'un site interstitiel occupé à un site interstitiel vacant voisin vide. Pour un saut donné, il n'y a pas de déplacement permanent des autres ions. Ce mécanisme ne nécessite pas l'existence d'autres défauts, à l'exception des ions sur les sites interstitiels eux-mêmes.

**ii. La diffusion par mécanisme interstitiel impliquant les atomes voisins**

Ce mécanisme diffère du premier car il implique les autres ions du cristal. Dans ce cas pour que la diffusion ionique se fasse il faut que l'ion présent sur le site interstitiel prenne la place d'un autre ion du cristal qui se trouve dans sa position d'équilibre. Et simultanément l'ion déplacé retourne sur un site interstitiel.

### iii. La diffusion par mécanisme lacunaire

La diffusion par mécanisme lacunaire nécessite la présence de lacunes au sein du cristal. Ainsi un ion positionné sur son site va pouvoir diffuser par un saut vers le site voisin vacant le plus proche.

#### 2.2.2. Définition des coefficients de diffusion

Quand dans un matériau un gradient est imposé sur la concentration en oxygène,  $c_0$ , un flux  $J_0$  est généré et peut être décrit par la loi de Fick :

$$\vec{J}_0 = -D\vec{\nabla}c_0$$

Où  $D$  est défini comme le coefficient de diffusion de l'oxygène au sein du matériau. Expérimentalement, le coefficient de diffusion est obtenu par des mesures d'échange isotopique. Dans ce cas le coefficient mesuré  $D^* = fD$  où  $f$  est le facteur de corrélation et représente l'écart au cas théorique idéal (en général  $f \approx 1$ ). Dans le cas d'une pérovskite [24],  $D^*$  peut être exprimé en termes de paramètres atomistiques à partir de la théorie du marcheur aléatoire pour un matériau qui possèdent des lacunes en oxygènes mobiles :

$$D^* = \frac{z}{6} f (1 - c) a_0^2 \nu_0 \exp\left(-\frac{\Delta G_m}{RT}\right)$$

$$D^* = \frac{z}{6} f (1 - c) a_0^2 \nu_0 \exp\left(-\frac{\Delta H_m}{RT}\right) \exp\left(\frac{\Delta S_m}{R}\right)$$

Où  $z$  est le nombre de plus proche voisins équivalents,  $(1 - c)$  représente la fraction de sites équivalents non occupés (terme qui peut être remplacé par  $[V_0^{\bullet\bullet}]$  dans la notation de Kröger-Vink),  $a_0$ , est la distance entre les sites équivalents (le paramètre de maille dans les pérovskites cubique),  $\nu_0$  est la fréquence caractéristique de la maille, et  $\nu_0 \exp\left(-\frac{\Delta H_m}{RT}\right)$  est la fréquence de saut de l'ion migrant.  $\Delta H_m$  et  $\Delta S_m$  sont l'enthalpie et l'entropie de l'ion migrant. Soit :

$$\beta = \frac{z}{6} f \exp\left(\frac{\Delta S_m}{R}\right)$$

Alors :

$$D^* = \beta [V_0^{\bullet\bullet}] a_0^2 v_0 \exp\left(-\frac{\Delta H_m}{RT}\right)$$

En définissant  $D_L$  comme le coefficient de diffusion des lacunes, *i.e.* :

$$D_L = \beta a_0^2 v_0 \exp\left(-\frac{\Delta H_m}{RT}\right)$$

Ainsi le coefficient de diffusion de l'oxygène s'écrit :

$$D^* = [V_0^{\bullet\bullet}] D_L$$

Ici le terme  $[V_0^{\bullet\bullet}]$  fait référence à la concentration en lacunes mobiles qui peut être différente du taux de lacunes déterminé par la valence des cations constituant le matériau à cause de la présence de lacunes piégées (ne pouvant pas participer à la conduction ionique) comme cela a été observé dans les fluorites [24, 25]. L'expression de  $D_L$  contient les termes pertinents en ce qui concerne la mobilité des lacunes, c'est-à-dire la facilité avec laquelle les atomes d'oxygènes peuvent sauter d'un site adjacent à un autre vacant. Ceci montre l'importance du taux de lacunes mobiles impliquées dans la conduction ionique.

Le coefficient surfacique d'échange,  $k$ , est également un paramètre cinétique important associé à la mesure de la vitesse de transport d'oxygène dans les oxydes. C'est la mesure du flux d'échange d'oxygène au travers de la surface. Ce flux dépend de la concentration en lacunes en surface, de la concentration en électrons en surface et du taux de dissociation de la molécule de dioxygène. Une relation similaire à celle du coefficient  $D^*$  a été établie par Kilner *et al.* [26] en termes de concentration en lacunes dans le matériau et à la surface dans le cas d'une pérovskite.

$$k = a_0 m^{-1/3} [V_0^{\bullet\bullet}]_s v_0 \exp\left(-\frac{\Delta H_e}{RT}\right) \exp\left(\frac{\Delta S_e}{R}\right)$$

Où  $a_0$  est le paramètre de maille cubique,  $m$  le nombre de site d'oxygène par maille,  $[V_0^{\bullet\bullet}]_s$  représente la fraction de sites équivalents non occupés à la surface et  $\Delta H_e$  et  $\Delta S_e$  sont l'enthalpie et l'entropie d'échange.

Dans un récent article de Tarancón *et al.* [27] dédié aux progrès réalisés en terme de performances pour les matériaux de cathode pour les SOFC, différentes valeurs caractéristiques de la diffusion



de l'oxygène ont été comparées pour des structures de type pérovskite à des structures en couches dérivées de la pérovskite. Ces valeurs caractéristiques et mesurables sont les suivantes :  $D^*$  le coefficient de diffusion au sein du matériau,  $E_A^D$  l'énergie d'activation associée à ce phénomène,  $k$  le coefficient d'échange à la surface du matériau,  $E_A^k$  l'énergie d'activation associée à ce phénomène et  $\sigma$  la conductivité totale. Une partie des valeurs a été consignée dans le Tableau 1-1.

**Tableau 1-1. Résumé des coefficients de diffusion au sein du matériau, coefficient d'échange à la surface, des énergies d'activation et de la conductivité totale des matériaux de cathode pour SOFC.**

Composition	$D^*$ (cm <sup>2</sup> /s) à T = 500 °C	$E_A^D$ (eV)	$k$ (cm/s) à T = 500 °C	$E_A^k$ (eV)	$\sigma$ (S/cm) à T = 500-750 °C	Réf.
<b>Structures de type pérovskite</b>						
<b>La<sub>0,8</sub>Sr<sub>0,2</sub>MnO<sub>3-δ</sub></b>	$4,5 \times 10^{-20}$	2,80	$3,1 \times 10^{-11}$	1,30	120 – 130	[28, 29]
<b>La<sub>0,8</sub>Sr<sub>0,2</sub>CoO<sub>3-δ</sub></b>	$9,0 \times 10^{-14}$	2,22	$2,8 \times 10^{-9}$	1,32	1500 – 1600	[28-30]
<b>La<sub>0,5</sub>Sr<sub>0,5</sub>CoO<sub>3-δ</sub></b>	$1,5 \times 10^{-10}$	1,41	$3,3 \times 10^{-9}$	1,60	1300 – 1800	[28-30]
<b>La<sub>0,6</sub>Sr<sub>0,4</sub>Co<sub>0,2</sub>Fe<sub>0,8</sub>O<sub>3-δ</sub> /Ce<sub>0,8</sub>Gd<sub>0,2</sub>O<sub>2-δ</sub></b>	$1,2 \times 10^{-10}$	1,39	$1,6 \times 10^{-6}$	1,60	250 – 300	[30]
<b>Ba<sub>0,5</sub>Sr<sub>0,5</sub>Co<sub>0,8</sub>Fe<sub>0,2</sub>O<sub>3-δ</sub></b>	$1,2 \times 10^{-7}$	0,50	$1,2 \times 10^{-6}$	1,76	10 – 55	[31]
<b>Structures en couches dérivées de la pérovskite de type K<sub>2</sub>NiF<sub>4</sub></b>						
<b>La<sub>2</sub>NiO<sub>4+δ</sub></b>	$3,3 \times 10^{-9}$	0,56	$1,1 \times 10^{-6}$	0,60	55 – 65	[32]
<b>La<sub>2</sub>CoO<sub>4+δ</sub></b>	$2,5 \times 10^{-8}$	0,12	$3,2 \times 10^{-6}$	0,03	1 – 5	[33]
<b>Structures en couches dérivées de la pérovskite de type pérovskite double</b>						
<b>PrBaCo<sub>2</sub>O<sub>5+δ</sub></b>	$3,6 \times 10^{-7}$	0,48	$6,9 \times 10^{-5}$	0,67	550 – 925	[34]

Dans ce contexte, le composé Ba<sub>0,5</sub>Sr<sub>0,5</sub>Co<sub>0,8</sub>Fe<sub>0,2</sub>O<sub>3-δ</sub> [31] a été identifié comme le meilleur MIEC de structure pérovskite dite « classique ». Or, des études menées dans les années 90 sur des composés ayant la structure de type K<sub>2</sub>NiF<sub>4</sub> tels que les cuprates et le cobaltates, notamment pour des propriétés de supraconductivité, ont permis de montrer que ces composés sont capables d'être facilement sur-stœchiométriques en raison de leur tendance à intercaler de l'oxygène interstitiel dans les conditions standard de synthèse. La conduction ionique est ainsi favorisée par la présence d'oxygène sur les sites interstitiels et peut se faire *via* le site apical de l'octaèdre d'oxygène [35-

37]. On remarque que les structures en couches possèdent des énergies d'activation plus faibles que la pérovskite et ainsi facilitent la diffusion de l'oxygène à plus basse température. C'est pourquoi les efforts de recherche se sont concentrés sur l'étude de phases dérivées de la pérovskite ayant des propriétés structurales anisotropes qui pourraient améliorer la diffusion de l'oxygène tout en conservant une conductivité électronique satisfaisante. La diffusion ionique pour des matériaux de cathode pour SOFC possédant des structures en couches dérivées de la pérovskite a été largement étudiée par des simulations atomistiques [38].

De manière similaire à la structure de type  $K_2NiF_4$ , les structures en couches dérivées de la pérovskite telles que, la pérovskite double et la brownmillérite, apparaissent comme de bons candidats à ce défi.

Cette thèse est consacrée plus précisément à l'exploration de trois familles de composés dérivés de la pérovskite, dont les structures seront décrites dans les sous-sections suivantes, dans l'optique d'une utilisation comme matériaux d'électrode pour les SOFC :

- i. La structure de type  $K_2NiF_4$ , de formulation  $A_2BO_{4+\delta}$  ( $A = La, Sr, Pr$  et  $B = Mn, Ni$ ).
- ii. La structure de type pérovskite double de formulation  $AA'B_2O_{5+\delta}$  ( $A = Nd$  ;  $A' = Ba$  et  $B = Co, Mn$ )
- iii. La structure de type brownmillérite de formulation  $A_2B_2O_5$  ( $A = La, Sr$  et  $B = Fe, Co$ )

### 3. Variations structurales possibles de la pérovskite

#### 3.1. La pérovskite $ABO_3$

Les matériaux ayant la structure pérovskite de type  $ABO_3$ , où A est un cation alcalino-terreux ou une terre-rare et B un métal de transition, sont bien connus en chimie du solide pour avoir des propriétés physiques et chimiques remarquables. La pérovskite désigne à l'origine le minéral  $CaTiO_3$  (titanate de calcium) et cette dénomination a été par la suite étendue à tous les composés de type  $ABO_3$  [39]. La structure est idéalement constituée d'un réseau tridimensionnel d'octaèdres  $BO_6$  (le site B est de coordinence 6) connectés par leurs sommets. Les espaces entre les octaèdres sont des cuboctaèdres dont le centre constitue le site A de coordinence 12.

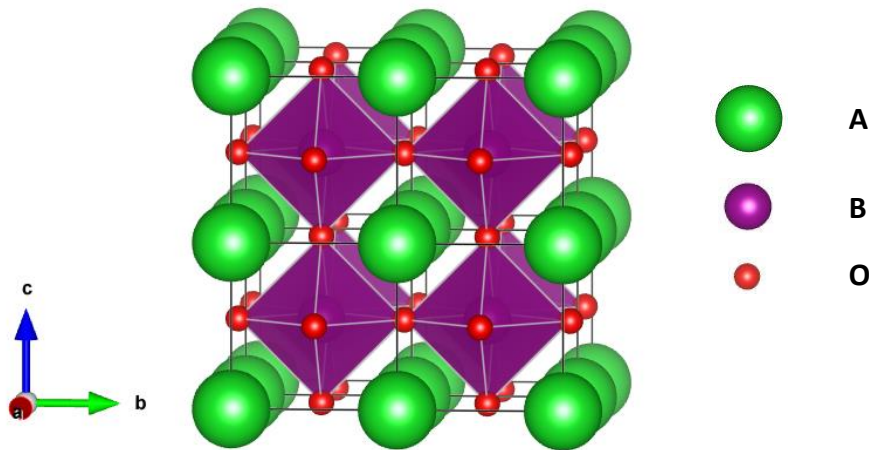
La Figure 1-4 montre l'arrangement atomique idéal dans une maille cubique ayant pour groupe d'espace  $Pm\bar{3}m$  avec un paramètre de maille  $a \sim 3,8 \text{ \AA}$ . Pour les pérovskites le facteur de tolérance de Goldschmidt est un indicateur de la stabilité et de la distorsion de la structure. Il est défini de la manière suivante :

$$t = \frac{(r_A + r_O)}{\sqrt{2}(r_B + r_O)}$$

Ici,  $r_A$ ,  $r_B$  et  $r_O$  sont les rayons ioniques des ions A, B et de l'oxygène respectivement.

Si  $t$  est compris entre 0,9 et 1, les contraintes structurales au sein de la maille sont minimales et la structure est cubique comme montré dans la Figure 1-4. Si  $t > 1$ , le cation présent en site A est trop gros pour s'ajuster correctement dans son environnement la structure sera hexagonale ; en revanche si  $t < 1$  le cation présent en site A est trop petit et la structure sera rhomboédrique ou orthorhombique.

Il existe un très grand nombre de combinaisons possibles en ce qui concerne la nature des cations A et B conduisant à différents états de valences pour ces cations. Par exemple : I-V pour  $KNbO_3$ , II-IV pour  $CaFeO_3$  ou encore III-III pour  $LaCoO_3$ . Il existe également d'autres composés avec du fluor ou du soufre à la place de l'oxygène, respectivement dénommés oxysulfures et oxyfluorures, qui ne seront pas abordés ici.

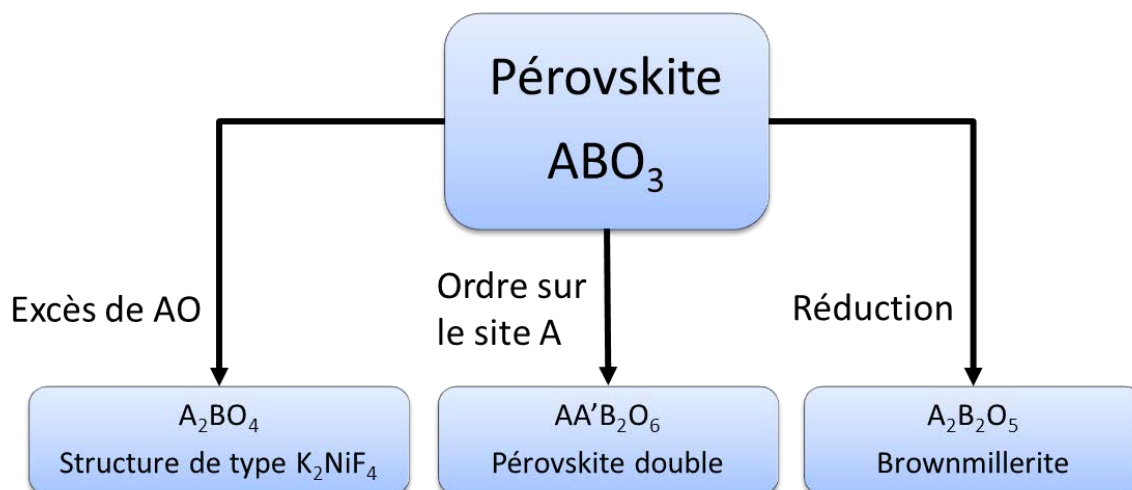


**Figure 1-4. Structure de type pérovskite dans sa structure cubique idéale – Groupe d'espace  $Pm\bar{3}m$ .**

Les pérovskites sont très intéressantes du fait des larges changements de propriétés physiques et chimiques qui dépendent de leur composition cationique et de leur stœchiométrie en oxygène. Cette flexibilité chimique donne lieu à de nombreuses propriétés physiques telles que la ferroélasticité pour  $\text{SrTiO}_3$  [40], la ferroélectricité pour  $\text{BaTiO}_3$  [41], le ferromagnétisme pour  $\text{YTiO}_3$  [42], la piézoélectricité pour PZT ( $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ ) [43], la pyroélectricité pour  $\text{LiTaO}_3$  [44], la magnétorésistance géante pour  $(\text{La},\text{Sr})\text{MnO}_3$  [45], la multiferroélectricité pour  $\text{BiMnO}_3$  [46] et la conduction ionique pour  $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Ga}_{0,8}\text{Mg}_{0,15}\text{Co}_{0,05}\text{O}_{2,8}$  [47].

### 3.2. Phases dérivées de la pérovskite :

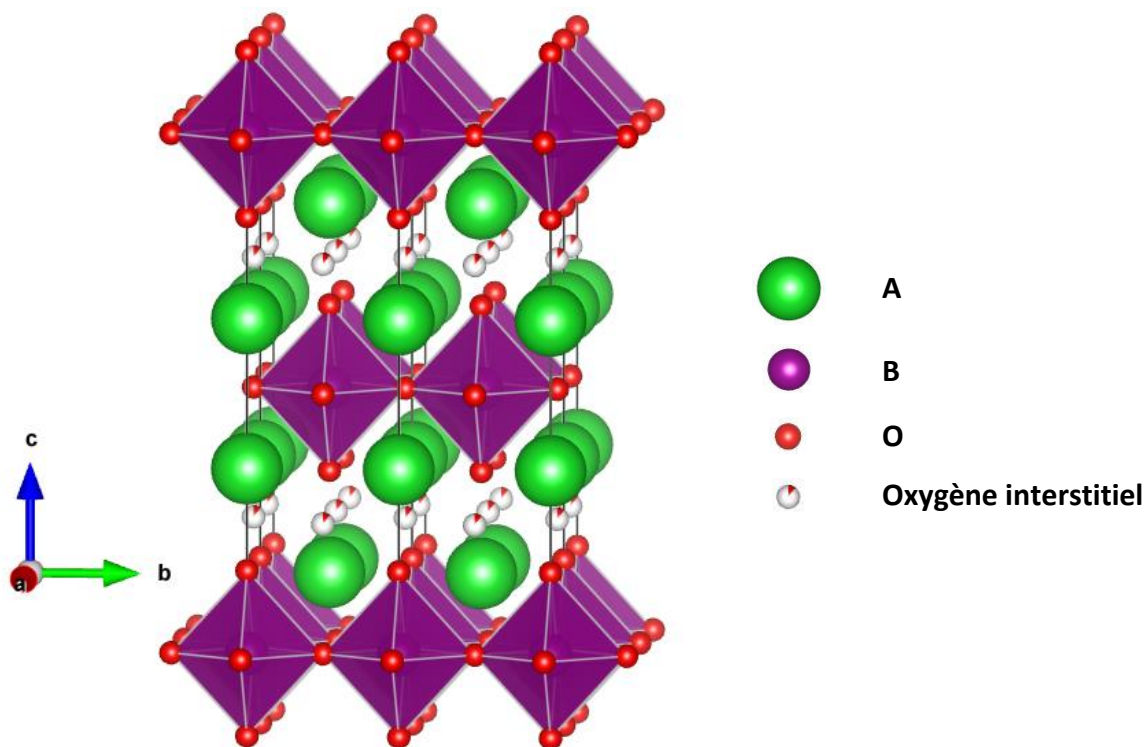
La pérovskite est extrêmement flexible en termes de composition cationique mais également en ce qui concerne l'arrangement structural. En effet, des structures en couches peuvent être formées à partir de la pérovskite en utilisant cette dernière comme « blocs de construction atomique ». Les structures dérivant de la pérovskite étudiées dans cette thèse sont décrites dans la Figure 1-5 et plus en détail dans les sous-sections suivantes.



**Figure 1-5. Composés dérivés de la pérovskite obtenus en changeant la stœchiométrie de A et/ou B et/ou O.**

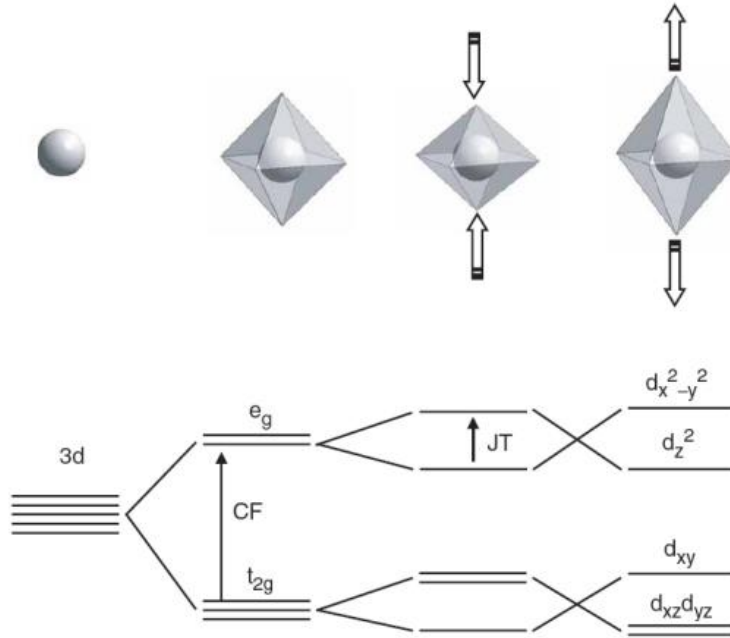
### 3.2.1. Structure de type $K_2NiF_4$ : $A_2BO_4$

En partant de la composition  $ABO_3$  et en ajoutant un excès de AO une couche de type NaCl (sel gemme) va s'insérer entre les couches de type pérovskite : c'est la structure de type  $K_2NiF_4$  dont les composés ont pour formule  $A_2BO_4$ . Ces oxydes sont également considérés comme le terme  $n = 1$  des phases Ruddlesden-Popper  $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$  [48] décrites comme l'alternance de  $n$  couches pérovskites  $ABO_3$  consécutives et d'une couche AO de structure de type NaCl. La Figure 1-6 montre l'arrangement atomique idéal dans une maille quadratique ayant pour groupe d'espace  $I4/mmm$  avec un paramètre de maille  $a \sim 3,8 \text{ \AA}$  et  $c \sim 12 \text{ \AA}$ . Dans la structure idéale de type  $K_2NiF_4$  idéale, la structure est très anisotrope, les octaèdres  $MO_6$  sont parfaitement alignés le long de l'axe  $c$  et connectés entre eux dans le plan équatorial mais ne sont pas reliés suivant l'axe vertical car ils sont séparés par une couche de type NaCl : la structure est bidimensionnelle.



**Figure 1-6. Structure de type  $K_2NiF_4$  dans sa structure idéale quadratique – Groupe d'espace  $I4/mmm$ .**

Ce caractère bidimensionnel peut être accentué par la présence d'un cation B de type « Jahn-Teller ». Comme montré dans la Figure 1-7, cette distorsion se produit dans les complexes octaédriques possédant un niveau électronique fondamental dégénéré ce qui engendrera une distorsion géométrique qui lèvera cette dégénérescence, ce qui induira la diminution de l'énergie totale du système [49].



**Figure 1-7. Variation de l'énergie des orbitales 3d du cation B en fonction du champ cristallin créé par l'octaèdre d'oxygènes et de l'effet Jahn-Teller lié aux différentes distorsions de l'octaèdre.**

Par exemple, dans la structure de type  $K_2NiF_4$ , les cations M ont une coordination 6 : 4 oxygènes équatoriaux ( $O_{eq}$ ) + 2 oxygènes axiaux ( $O_{ax}$ ). Dans cet environnement, certains ions comme le cuivre (II), le chrome (II) et le manganèse (III) sont sujet à la distorsion Jahn-Teller. Dans les composés  $La_2MO_{4+\delta}$  (M = Ni, Co, et Cu), alors que toutes les distances interatomiques M-O sont équivalentes pour M = Ni, Co, la distance Cu- $O_{ax}$  est allongé par rapport à Cu- $O_{eq}$  par l'effet Jahn-Teller en raison de l'état de valence du cuivre :  $Cu^{2+}$ . Cela a un impact sur la valeur du paramètre  $c$  qui est égal à 13,15 Å pour  $La_2CuO_4$  et est comprise entre 12,55 Å <  $c$  < 12,70 Å pour  $La_2CoO_4$  et  $La_2NiO_4$ .

Comme pour les pérovskites  $ABO_3$ , les domaines d'existence et de stabilité des diverses variétés structurales des phases  $A_2BO_4$  peuvent être prévues à partir du facteur de tolérance de Goldschmidt.

#### i. Si $t \sim 1$

La structure est dite idéale, la symétrie est quadratique ayant pour groupe d'espace  $I4/mmm$ . Ici les octaèdres d'oxygène sont parfaitement alignés le long de l'axe  $c$ . Par exemple, cette structure

quadratique est adoptée à haute température (HTT pour *High Temperature Tetragonal*) dans la famille de composés stœchiométriques  $A_2BO_4$  avec  $A = \text{La}$  et  $B = \text{Ni, Co ou Cu}$ . En fonction du cation sur le site B la température de transition vers la phase HTT varie, elle de 260 °C pour Cu [50], 500 °C pour Ni [51] et 580 °C pour Co [52].

**ii. Si  $t < 0,87$**

Lorsque le facteur de tolérance diminue ( $r_A$  trop petit et/ou  $r_B$  trop grand), une structure de type T' est adoptée comme dans le cas de  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$ . Le déplacement des atomes d'oxygène apicaux vers les sites tétraédriques formés par les ions lanthanides conduit à la formation de couches  $A_2O_2$  de type fluorine (et non NaCl) et au passage du cation B en coordinence plan carré. La structure T' n'accepte pas d'oxygène additionnel.

**iii. Si  $0,87 < t < 1$**

La stabilisation de la structure idéale quadratique  $I4/mmm$  suppose une épitaxie parfaite entre les feuillets ( $\text{BO}_2$ ) et ( $\text{A}_2\text{O}_2$ ). Dans les composés évoqués précédemment, ceci n'est atteint qu'à haute température, lorsque l'agitation thermique est importante. Du fait de la taille des cations, à basse température, les contraintes entre les feuillets ( $\text{BO}_2$ ) et ( $\text{A}_2\text{O}_2$ ) sont importantes : le feuillet ( $\text{A}_2\text{O}_2$ ) est en extension alors que les couches ( $\text{BO}_2$ ) sont en compression au regard de la structure quadratique. Ce type de contraintes structurales tend à se relâcher grâce à l'insertion d'oxygène dans le site interstitiel. La répulsion stérique entre l'oxygène du site interstitiel et l'oxygène apical provoque des distorsions structurales qui font basculer les octaèdres. Ce basculement des octaèdres, plus communément appelé *tilt*, peut être de nature variée.

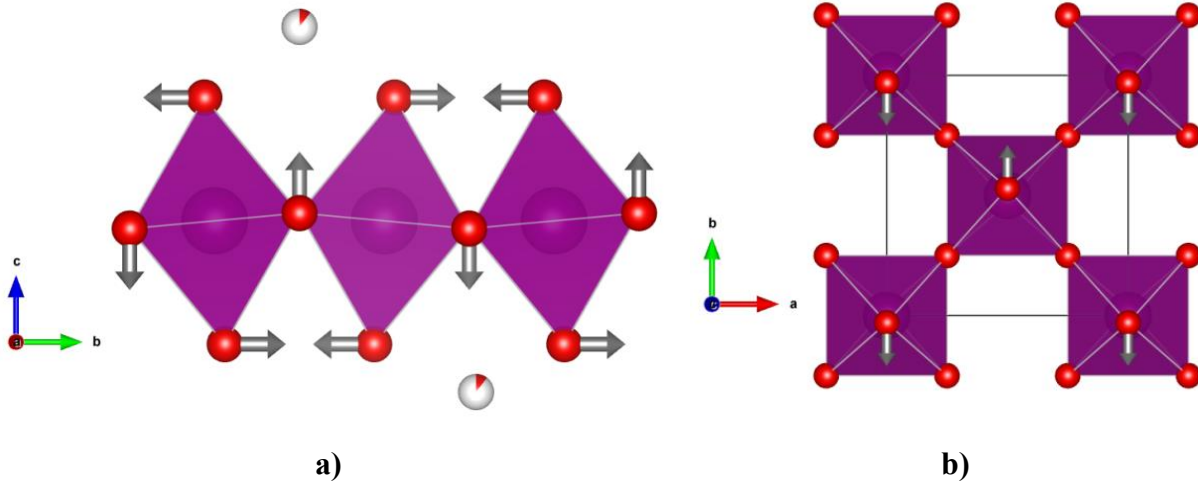
Dans la suite les indices HTT font référence à la maille de centrage  $I$  ( $a \sim 3,8 \text{ \AA}$  et  $c \sim 12 \text{ \AA}$ ).

**a. Tilt coopératif autour de la diagonale du plan de base de la structure idéale quadratique :  $[110]_{\text{HTT}}$**

Pour ce type de tilt, la symétrie devient orthorhombique (LTO pour *Low Temperature Orthorhombic*) de groupe d'espace  $Bmab$ . En effet, les tilts coopératifs des octaèdres donne lieu à l'apparition de pics de surstructure dans le diagramme de diffraction traduisant une symétrie de centrage  $B$  et un doublement du volume de la maille :  $a_O \sim a_T\sqrt{2}$ ,  $b_O \sim a_T\sqrt{2}$  et  $c_O = c_T$  où les indices  $O$  et  $T$  réfèrent à *Orthorhombic* et *Tetragonal* respectivement. L'orthorhombicité et donc



la différence entre les paramètres de maille du plan de base, provient de la déformation de l'angle  $O_{eq}-Ni-O_{eq}$  qui n'est plus égal à  $90^\circ$  [53]. Dans le cas de  $La_2CoO_{4+\delta}$ , le tilt des octaèdres dans des directions opposées le long de l'axe  $b$   $[100]_{LTO}$  comme montré dans la Figure 1-8 conduit à des distances de 1,96 Å et 2,26 Å entre le site axial et le site interstitiel voisin ce qui rend l'insertion d'un ion oxyde possible car son rayon ionique est d'environ 1,40 Å.

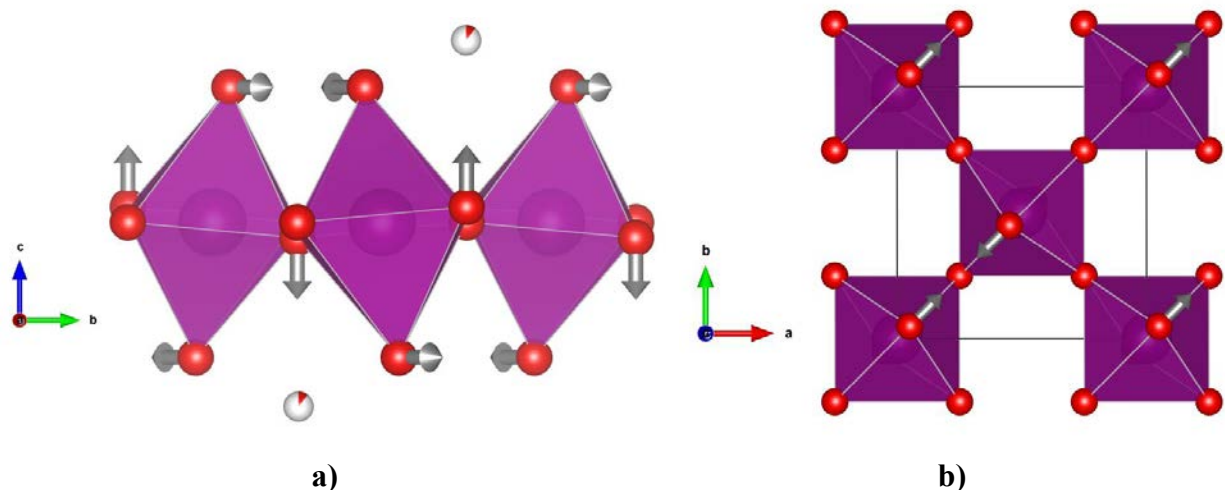


**Figure 1-8. Schéma de tilt des octaèdres dans le groupe d'espace  $Bmab$  – a) Vue le long de l'axe  $a$  – b) Vue le long de l'axe  $c$ . Les positions où l'insertion d'un ion oxyde en site interstitiel est possible sont indiquées.**

**b. Tilt coopératif autour d'un axe du plan de base de la structure idéale quadratique :  $[100]_{HTT}$ .**

Ici la répulsion stérique entre l'oxygène interstitiel et l'oxygène apical repousse les oxygènes équatoriaux dans la direction opposée. Du point de vue géométrique, pour permettre la rotation des octaèdres autour de l'axe  $[100]_{HTT}$  (équivalent à  $[110]_{LTO}$ ), deux oxygènes équatoriaux indépendants sont nécessaires, contrairement au tilt décrit précédemment. En effet, comme montré dans la Figure 1-9, un atome d'oxygène est contraint à rester dans le plan équatorial alors que l'autre doit avoir un degré de liberté supplémentaire selon l'axe  $c$ . Cette perte d'élément de symétrie implique l'utilisation du groupe d'espace monoclinique  $B112/n$  qui est un sous-groupe de  $Bmab$ . Ce schéma de tilt a été proposé par Ganguly *et al.* dans les années 1980 [54] mais n'a jamais été rapporté jusqu'à maintenant pour les structures de type  $K_2NiF_4$  sur-stœchiométriques. Il faut cependant noter que les composés sous-stœchiométriques  $La_{2-x}Sr_xNiO_{4-\delta}$  lorsque  $x = 0,10$  à

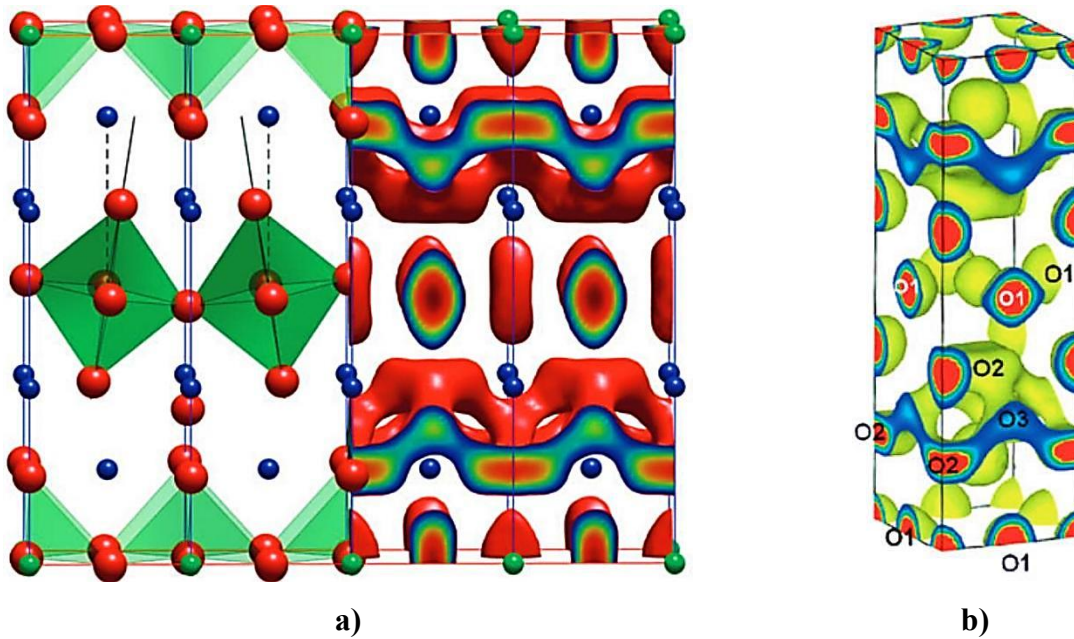
température ambiante [55] et  $\text{Nd}_{1,8}\text{Sr}_{0,2}\text{NiO}_{3,72}$  à 200 K [56] adoptent cette symétrie en raison d'un ordre des lacunes en oxygène dans le plan équatorial.



**Figure 1-9.** Schéma de tilt des octaèdres dans le groupe d'espace  $B112/n$  – a) Vue le long de l'axe  $a$  – b) Vue le long de l'axe  $c$ . Les positions où l'insertion d'un ion oxyde en site interstitiel est possible sont indiquées.

Dans le cas où la structure possède de l'oxygène sur son site interstitiel mais qu'aucune réflexion de surstructure n'est observée, la structure moyenne ne peut pas être décrite par un schéma de tilt coopératif mais par un schéma de tilt désordonné. En effet, même si localement les octaèdres doivent être inclinés pour permettre l'insertion d'oxygène interstitiel, comme les tilts sont désordonnés sur la structure moyenne, une symétrie plus élevée devra être considérée. Dans le cas a) on utilisera le groupe d'espace  $Fmmm$  au lieu de  $Bmab$  et dans le cas b)  $F112/m$  sera utilisé au lieu de  $B112/n$ .

Pour les composés sur-stœchiométriques, la présence du site interstitiel entre les couches pérovskites est primordiale pour la diffusion de l'oxygène. En effet, grâce à la dynamique moléculaire (cf. Figure 1-10 a) [37]) et à la méthode d'entropie maximale (cf. Figure 1-10 b) [57]), il a été montré que la diffusion ionique dans les structures de type  $\text{K}_2\text{NiF}_4$  est fortement anisotrope, et se concentre essentiellement dans le plan de base  $ab$  : elle implique le site interstitiel (O3) et le site apical (O2) de l'octaèdre.



**Figure 1-10. a) Structure cristalline de  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  et densité de l'oxygène, obtenues à partir de calculs de dynamique moléculaire classique à 1100 K et  $\delta = 0,09875$  [37], montrant la diffusion de l'oxygène dans le plan  $ab$  – b) Densités nucléaires extraites à partir de la méthode d'entropie maximale effectuée sur des données de diffraction des neutrons de  $(\text{Pr}_{0,9}\text{La}_{0,1})_2(\text{Ni}_{0,74}\text{Cu}_{0,21}\text{Ga}_{0,05})\text{O}_{4+\delta}$  à 1015,6 °C [57].**

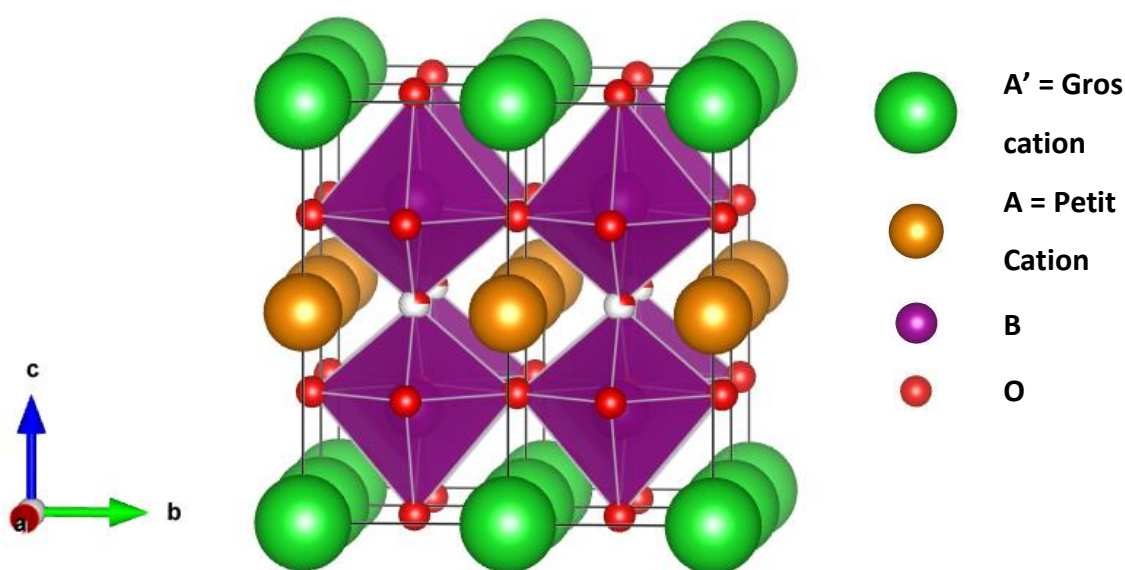
### 3.2.2. Structure de type pérovskite double : $\text{AA}'\text{B}_2\text{O}_{6-\delta}$

Les pérovskites doubles (dénommées ainsi parce que le volume de la maille est le double de celui de la pérovskite) dérivent également de la pérovskite. Cette famille de composés se divise en deux sous-familles : les composés ordonnés sur le site A de formule  $\text{AA}'\text{B}_2\text{O}_{6-\delta}$  et ceux ordonnés sur le site B de formule  $\text{A}_2\text{BB}'\text{O}_{6-\delta}$ . Dans le cas de la deuxième sous-famille, l'ordre sur le site B se manifeste par une alternance des métaux de transitions selon les trois directions de l'espace.

Dans le cas de la pérovskite double  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ , il y a alternance de  $\text{Fe}^{3+}$  ( $S = 5/2$ ) et  $\text{Mo}^{5+}$  ( $S = 1/2$ ) dont les spins se couplent spontanément de manière antiferromagnétique [58]. Ces composés se révèlent très prometteurs pour des applications dans des systèmes magnétorésistifs à température ambiante.

Dans le contexte de notre étude, les pérovskites doubles ordonnées en site A présentent des propriétés de conduction mixte intéressantes comparées à leurs homologues de structure pérovskite

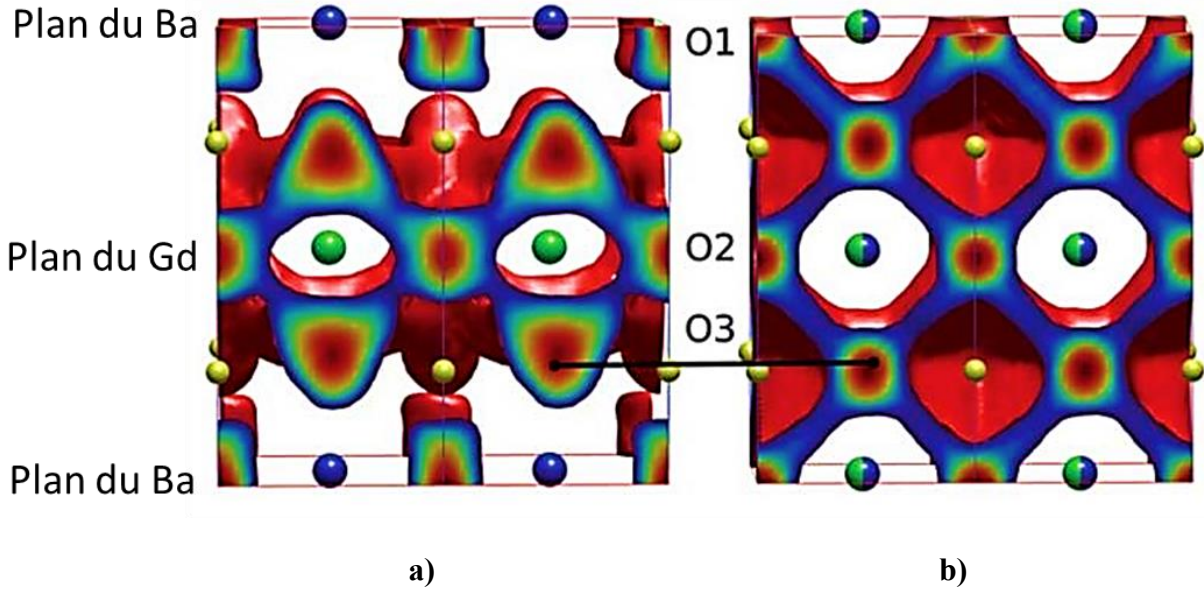
classique à l'instar la structure de type  $K_2NiF_4$ . La pérovskite double ordonnée en site A possèdent une structure en couches favorisée par la différence de taille des cations sur le site A. En effet, si l'on choisit de mettre sur le site A 50 % d'un gros cation (typiquement le baryum) et 50 % d'un petit cation (par exemple, Nd, Pr, Sm ou Gd) on aura une alternance de plans contenant du baryum et remplis d'oxygène alors que les plan contenant le lanthanide seront lacunaires en oxygène. En effet, le néodyme étant plus petit que l'ion baryum, il va préférer une coordination inférieure à 12. Par ailleurs, les lacunes d'oxygène peuvent s'ordonner dans le plan du petit cation, comme cela est discuté plus en détail par la suite.



**Figure 1-11. Pérovskite double ordonnée sur le site A dans sa structure idéale – Groupe d'espace  $P4/mmm$ .**

Comme montré dans la Figure 1-11, la localisation des lacunes dans le plan du cation de plus petite taille engendre une distorsion des octaèdres rapprochant ainsi les oxygènes équatoriaux présents dans le plan du métal de transition au plan présentant des lacunes. En supposant, que cette structure est conservée à haute température, par des considérations géométriques on peut imaginer ce phénomène favorise la diffusion de l'oxygène et permet la conduction ionique à plus basse température que pour la pérovskite classique.

Dans une étude de Parfitt *et al.* [59] l'influence de l'ordre cationique en site A sur la diffusion de l'oxygène a été évaluée pour la composition  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  avec  $\delta = 0,5$  par des calculs de dynamiques moléculaire classique.



**Figure 1-12. Densité de l'oxygène obtenues à partir de calculs de dynamiques moléculaire classique pour  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  a) ordonné sur le site A et b) désordonné sur le site A à 900 K et  $\delta = 0,5$  [59].**

Comme montré dans la Figure 1-12, on peut dire de manière qualitative que la mise en ordre sur le site A induit un changement drastique des mécanismes de diffusion de l'oxygène : dans le cas d'une structure ordonnée sur le site A la diffusion de l'oxygène implique les oxygènes du plan du gadolinium (O2) et ceux du plan du cobalt (O3) comme montré dans la Figure 1-12 a) alors que dans le cas d'une structure désordonnée sur le site A la diffusion anionique se fait de manière isotrope et implique tous les oxygènes du réseau comme montré dans la Figure 1-12 b). De manière plus quantitative, cette étude permet d'affirmer que le coefficient de diffusivité du matériau est divisé par trois dans le cas où les cations sur le site A sont complètement désordonnés comparé au cas où les cations sur le site A sont ordonnées ce qui montre l'intérêt des pérovskites doubles en tant que MIEC.

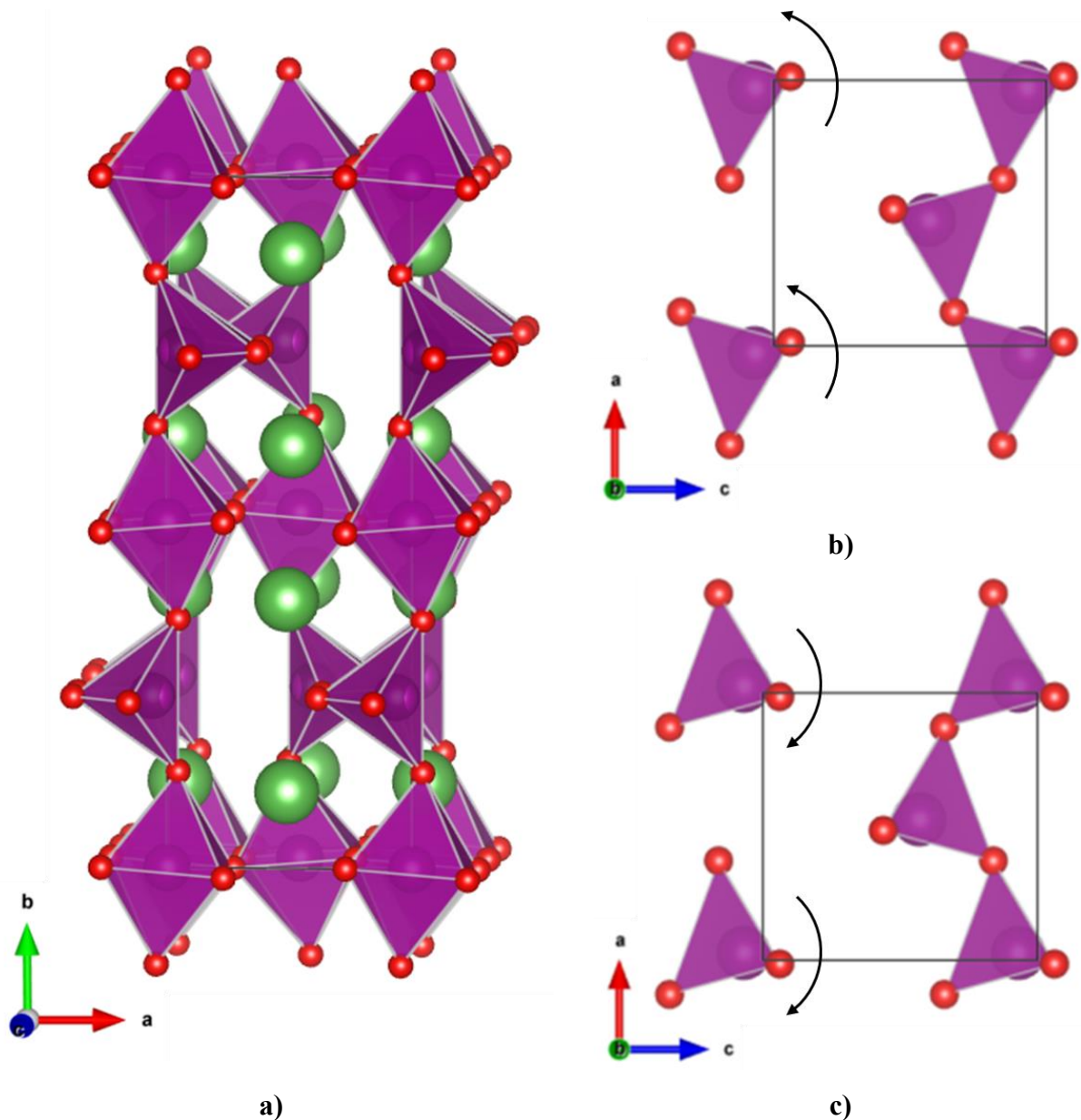
### 3.2.3. La brownmillérite : $\text{ABO}_{2,5}$

Plusieurs techniques pour la réduction des pérovskites vers des compositions déficitaires en oxygène sont disponibles : traitements thermiques sous diverses atmosphères, par électrochimie ou réduction à l'état solide avec des hydrures d'alcalin et d'alcalinoterreux. Le traitement thermique sous atmosphère réductrice suivi par analyse thermogravimétrique permet de contrôler de manière précise la teneur en oxygène des composés. La brownmillérite a pour formule chimique générale  $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_5$ , la réduction de la pérovskite  $\text{ABO}_3$  vers  $\text{ABO}_{2,5}$  permet donc de stabiliser la structure de type brownmillérite. Entre ces deux compositions, d'autres structures avec une composition en oxygène intermédiaire peuvent également être stabilisées. Dans le cas de la réduction topotactique de la pérovskite  $\text{SrFeO}_3$  vers  $\text{SrFeO}_{2,5}$  deux phases intermédiaires peuvent être obtenues en fonction de la teneur en oxygène du composé :  $\text{SrFeO}_{2,875}$  et  $\text{SrFeO}_{2,75}$  [60].

Il existe cependant des composés obtenus par réduction de la pérovskite pouvant atteindre des stœchiométries en oxygène inférieures à celle de la brownmillérite. C'est le cas de  $\text{SrFeO}_2$  obtenu à partir de  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$  à l'aide d'un puissant réducteur tel que  $\text{CaH}_2$  [61]. Le pouvoir de réduction important de  $\text{CaH}_2$ , comparé à l'hydrogène gazeux, ne limite plus la coordination du métal de transition à des polyèdres en trois dimensions tels que des tétraèdres et des octaèdres mais permet d'obtenir de fer en coordination plan carré.

La brownmillérite  $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_5$  est une structure en couches composée d'une couche d'octaèdre  $\text{BO}_6$  séparée par une couche de chaînes tétraédriques  $\text{BO}_4$  comme montré dans la Figure 1-13 a). En réalité, on peut réécrire la formule chimique de la brownmillérite comme suit  $\text{A}_2\text{BB}'\text{O}_5$  où B et B' sont des cations de valence différente qui s'arrangent selon la séquence  $\text{AO-BO}_2\text{-AO-B}'\text{O}\square\text{-AO}$  où  $\square$  symbolise une lacune en oxygène. Cet ordre des lacunes en oxygène se traduit par le fait que deux sites sont accessibles pour le métal de transition de coordination : 6 (octaèdres  $\text{BO}_6$ ) et 4 pour B' (tétraèdres  $\text{B}'\text{O}_4$ ). On peut noter que les cations B et B' ont des valences différentes mais rien n'empêche qu'ils soient de nature différente.





**Figure 1-13. a) Structure de type brownmillérite avec les deux types de rotation des tétraèdres distribuées aléatoirement – b) Rotation de type R – c) Rotation de type L.**

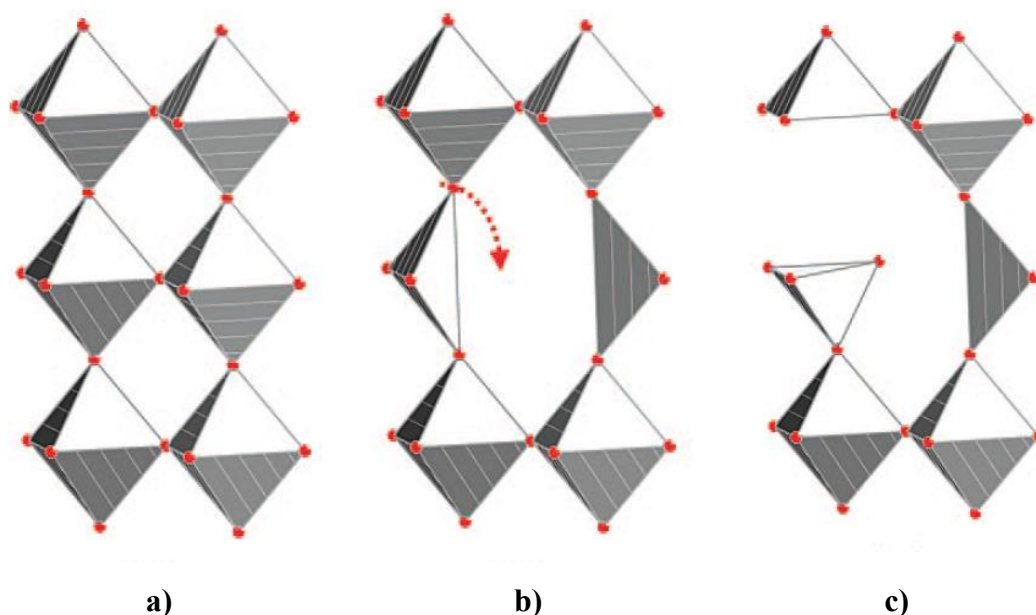
Les tétraèdres  $B'O_4$  sont connectés par leur sommet formant ainsi une chaîne unidimensionnelle le long de l'axe  $[110]$  de la pérovskite cubique. Les lacunes en oxygène présentes dans la couche formée par les tétraèdres induit un déplacement des atomes par rapport à leur position idéale dans la pérovskite. Ces déplacements sont liés à des rotations coopératives des tétraèdres autour de l'axe long (axe  $b$  sur la Figure 1-13). En fonction du sens de rotation des tétraèdres on définit deux types

de chaînes appelées arbitrairement L et R (pour *Left* and *Right*). En tenant compte de ces rotations, trois arrangements sont possibles et déterminent la symétrie cristalline. Si les deux types de rotations coexistent dans la maille et sont distribués de manière aléatoire, comme montré dans la Figure 1-13 a), le groupe d'espace sera *Icmm* avec  $a \sim 5,5 \text{ \AA}$ ,  $b \sim 16 \text{ \AA}$  et  $c \sim 5,5 \text{ \AA}$ . Si uniquement un type de chaîne est présent (L ou R) le groupe d'espace sera *I2mb* avec les mêmes paramètres de maille, comme montré dans la Figure 1-13 b). Si les chaînes de tétraèdres L et R alternent le long de l'axe vertical le groupe d'espace sera *Pcmm* [62].

Cependant, la structure réelle de ces composés est plus complexe car des études dédiées montrent que dans certains cas l'ordre des chaînes se fait à plus grande distance et peut être soit commensurable soit incommensurable. La description de la structure en utilisant le groupe d'espace *Icmm* est une approximation de la structure réelle par une structure moyenne.

Concernant ses propriétés de conduction mixte, il a été montré que certains composés de formule  $\text{ABO}_{2,5}$ , peuvent spontanément intercaler de l'oxygène à l'air et à température ambiante [63]. Il a été proposé par Paulus *et al.* que la diffusion de l'oxygène serait favorisée par la dynamique du réseau caractérisée par la relaxation et les mouvements coopératifs et locaux des polyèdres ce qui permet à la brownmillérite de basculer spontanément, transitoirement et localement (dans certains cas) vers la pérovskite. La clé de ce phénomène serait l'alternance évoquée précédemment d'octaèdres et de tétraèdres le long de l'axe  $c$  et la présence de chaînes de lacunes ordonnées dans les couches de tétraèdres. Cette proposition de mécanisme atomistique sous-jacent pour cette diffusion rapide de l'oxygène à basse température dans les brownmillérites a été spéculée dans le cas de  $\text{SrFeO}_{2,5}$ , à l'aide de calcul de dynamiques moléculaire DFT et de diffusion inélastique des neutrons [64] sans toutefois avoir été jusqu'ici confirmée par d'autres groupes de recherche.





**Figure 1-14. Structure cristallines de a) la pérovskite, b) la brownmillérite – c) Etat intermédiaire après le saut d'un atome d'oxygène apical vers une lacune de la couche tétraédrique (voir flèche rouge) laissant derrière lui localement une pyramide à base carrée  $\text{FeO}_5$  et un tétraèdre  $\text{FeO}_4$ .**

Comme montré dans la Figure 1-14, l'oxygène apical des polyèdres peut s'écarter de sa position d'équilibre et s'il s'en éloigne trop il peut « tomber » dans les chaînes de lacunes ordonnées dans les couches de tétraèdres. Derrière lui, l'atome apical laisse une pyramide à base carrée et un tétraèdre réorienté. Ce phénomène traduit bien la capacité qu'a la brownmillérite à potentiellement s'accommoder de différentes configurations polyédriques de manière dynamique à basse température.

## 4. Conclusions et objectifs

Ce travail de thèse a pour objectif d'étudier *in situ* le comportement structural de trois familles de composés dérivés de la pérovskite : les composés de structure de type  $K_2NiF_4$ , les pérovskites doubles et la brownmillérite dans l'optique d'une utilisation en tant que matériaux d'électrode pour les SOFC. La caractérisation précise de ces matériaux en conditions d'opération se fera principalement par des expériences de diffraction sur poudre lors de réactions solide-gaz à des températures de fonctionnement en utilisant les grands instruments les plus modernes. L'étude *in situ* permettra de mettre en évidence les transitions structurales, les éventuels produits de décomposition se produisant lors d'un traitement thermique et pourra permettre d'évaluer la potentialité de ces matériaux en tant qu'électrode de SOFC.

Outre les caractérisations dans le cadre de l'étude pour les SOFC, l'emploi de grands instruments permettra d'actualiser les connaissances et de confirmer ou infirmer certains faits établis en ce qui concerne les propriétés structurales, microstructurales et magnétiques dans le domaine des oxydes.

Ces études feront appel à différentes techniques de synthèses et de caractérisation qui seront détaillées dans le chapitre suivant.

## Références

1. International Energy Agency (IEA), W.E.O.
2. Kröger, F.A., *The chemistry of imperfect crystals*. 1973: North-Holland Amsterdam.
3. Steele, B.C., *Survey of materials selection for ceramic fuel cells II. Cathodes and anodes*. Solid State Ionics, 1996. **86**: p. 1223-1234.
4. Ralph, J., A. Schoeler, and M. Krumpelt, *Materials for lower temperature solid oxide fuel cells*. Journal of Materials Science, 2001. **36**(5): p. 1161-1172.
5. Ormerod, R.M., *Solid oxide fuel cells*. Chemical Society Reviews, 2003. **32**(1): p. 17-28.
6. Steele, B.C. and A. Heinzl, *Materials for fuel-cell technologies*. Nature, 2001. **414**(6861): p. 345-352.
7. Jacobson, A.J., *Materials for solid oxide fuel cells*. Chemistry of Materials, 2009. **22**(3): p. 660-674.
8. Jiang, S.P., L. Zhang, and Y. Zhang, *Lanthanum strontium manganese chromite cathode and anode synthesized by gel-casting for solid oxide fuel cells*. Journal of Materials Chemistry, 2007. **17**(25): p. 2627-2635.
9. Tuller, H. and A. Nowick, *Doped ceria as a solid oxide electrolyte*. Journal of the Electrochemical Society, 1975. **122**(2): p. 255-259.
10. Mogensen, M., N.M. Sammes, and G.A. Tompsett, *Physical, chemical and electrochemical properties of pure and doped ceria*. Solid State Ionics, 2000. **129**(1): p. 63-94.
11. Kharton, V., et al., *Ceria-based materials for solid oxide fuel cells*. Journal of Materials Science, 2001. **36**(5): p. 1105-1117.
12. Fergus, J.W., *Electrolytes for solid oxide fuel cells*. Journal of Power Sources, 2006. **162**(1): p. 30-40.
13. Jiang, S., *A comparison of O<sub>2</sub> reduction reactions on porous (La, Sr) MnO<sub>3</sub> and (La, Sr)(Co, Fe) O<sub>3</sub> electrodes*. Solid State Ionics, 2002. **146**(1): p. 1-22.
14. Brant, M.C., et al., *Electrical degradation of porous and dense LSM/YSZ interface*. Solid State Ionics, 2006. **177**(9): p. 915-921.
15. Spacil, H.S., *Electrical device including nickel-containing stabilized zirconia electrode*. 1970, Google Patents.
16. Fergus, J.W., *Lanthanum chromite-based materials for solid oxide fuel cell interconnects*. Solid State Ionics, 2004. **171**(1): p. 1-15.

17. Huang, K., J. Wan, and J. Goodenough, *Oxide-ion conducting ceramics for solid oxide fuel cells*. Journal of materials science, 2001. **36**(5): p. 1093-1098.
18. Sunarso, J., et al., *Mixed ionic–electronic conducting (MIEC) ceramic-based membranes for oxygen separation*. Journal of Membrane Science, 2008. **320**(1): p. 13-41.
19. Mulmi, S., R. Kannan, and V. Thangadurai, *Mixed Ion and Electron Conducting Ceramics for Gas Sensors*. ECS Transactions, 2014. **58**(22): p. 31-36.
20. Ringuedé, A. and J. Fouletier, *Oxygen reaction on strontium-doped lanthanum cobaltite dense electrodes at intermediate temperatures*. Solid State Ionics, 2001. **139**(3–4): p. 167-177.
21. Takeda, Y., et al., *Perovskite Electrodes for High Temperature Solid Electrolyte Fuel Cells (Commemoration Issue Dedicated to Professor Toshio TAKADA On the Occasion of His Retirement)*. Bulletin of the Institute for Chemical Research, Kyoto University, 1986. **64**(4): p. 157-169.
22. Tietz, F., et al., *Performance of LSCF cathodes in cell tests*. Journal of Power Sources, 2006. **156**(1): p. 20-22.
23. Adler, S.B., *Factors governing oxygen reduction in solid oxide fuel cell cathodes*. Chemical Reviews, 2004. **104**(10): p. 4791-4844.
24. Kilner, J.A., *Fast oxygen transport in acceptor doped oxides*. Solid State Ionics, 2000. **129**(1–4): p. 13-23.
25. Ramachandra Rao, C., *Oxygen vacancy ordering in superlattices of the two novel oxides,  $\text{La}_2\text{Ni}_2\text{O}_5$  and  $\text{La}_2\text{Co}_2\text{O}_5$ , prepared by low temperature reduction of the parent perovskites*. Journal of the Chemical Society, Chemical Communications, 1985(1): p. 7-8.
26. Kilner, J.A., R.A. De Souza, and I.C. Fullarton, *Surface exchange of oxygen in mixed conducting perovskite oxides*. Solid State Ionics, 1996. **86–88, Part 2**(0): p. 703-709.
27. Tarancón, A., et al., *Advances in layered oxide cathodes for intermediate temperature solid oxide fuel cells*. Journal of Materials Chemistry, 2010. **20**(19): p. 3799-3813.
28. Bouwmeester, H., et al., *Fundamentals of Inorganic Membrane Science and Technology, 1996, 435*. Elsevier, Amsterdam.
29. Mauvy, F., et al., *Chemical oxygen diffusion coefficient measurement by conductivity relaxation-correlation between tracer diffusion coefficient and chemical diffusion coefficient*. Journal of the European Ceramic Society, 2004. **24**(6): p. 1265-1269.
30. Petric, A., P. Huang, and F. Tietz, *Evaluation of La–Sr–Co–Fe–O perovskites for solid oxide fuel cells and gas separation membranes*. Solid State Ionics, 2000. **135**(1–4): p. 719-725.

31. Wang, L., et al., *Oxygen tracer diffusion in dense  $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$  films*. Applied Physics Letters, 2009. **94**(7): p. 071908.
32. Boehm, E., et al., *Oxygen diffusion and transport properties in non-stoichiometric  $Ln_{2-x}NiO_{4-\delta}$  oxides*. Solid State Ionics, 2005. **176**(37–38): p. 2717-2725.
33. Munnings, C.N., et al., *Oxygen transport in the  $La_2Ni_{1-x}Co_xO_{4+\delta}$  system*. Solid State Ionics, 2005. **176**(23–24): p. 1895-1901.
34. Kim, G., et al., *Oxygen exchange kinetics of epitaxial  $PrBaCo_2O_{5+\delta}$  thin films*. Applied physics letters, 2006. **88**(2): p. 024103.
35. Yashima, M., N. Sirikanda, and T. Ishihara, *Crystal structure, diffusion path, and oxygen permeability of a  $Pr_2NiO_4$ -based mixed conductor ( $Pr_{0.9}La_{0.1}$ )  $2(Ni_{0.74}Cu_{0.21}Ga_{0.05})O_{4+\delta}$* . Journal of the American Chemical Society, 2010. **132**(7): p. 2385-2392.
36. Yashima, M., *Diffusion pathway of mobile ions and crystal structure of ionic and mixed conductors-A brief review*. Journal of the Ceramic Society of Japan, 2009. **117**(1370): p. 1055-1059.
37. Parfitt, D., et al., *Molecular dynamics study of oxygen diffusion in  $Pr_2NiO_{4+\delta}$* . Physical Chemistry Chemical Physics, 2010. **12**(25): p. 6834-6836.
38. Chroneos, A., et al., *Oxygen diffusion in solid oxide fuel cell cathode and electrolyte materials: mechanistic insights from atomistic simulations*. Energy & Environmental Science, 2011. **4**(8): p. 2774-2789.
39. Kay, H. and P. Bailey, *Structure and properties of  $CaTiO_3$* . Acta Crystallographica, 1957. **10**(3): p. 219-226.
40. Newnham, R. and L. Cross, *Symmetry of secondary ferroics. I*. Materials Research Bulletin, 1974. **9**(7): p. 927-933.
41. Megaw, H.D., *Origin of ferroelectricity in barium titanate and other perovskite-type crystals*. Acta Crystallographica, 1952. **5**(6): p. 739-749.
42. Taguchi, Y., et al., *Change of electronic structures with carrier doping in the highly correlated electron system  $Y_{1-x}Ca_xTiO_3$* . Physical Review B, 1993. **48**(1): p. 511.
43. Kanno, I., et al., *Piezoelectric properties of c-axis oriented  $Pb(Zr,Ti)O_3$  thin films*. Applied physics letters, 1997. **70**(11): p. 1378-1380.
44. Sadel, A., et al., *Etude cristallographique et diélectrique des phases du système quaternaire  $LiNbO_3$ – $LiTaO_3$ – $NaNbO_3$ – $NaTaO_3$* . Materials Research Bulletin, 1980. **15**(12): p. 1789-1796.
45. Goodenough, J.B., *Electronic structure of CMR manganites*. Journal of applied physics, 1997. **81**(8): p. 5330-5335.

46. Khomskii, D., *Classifying multiferroics: Mechanisms and effects*. Physics, 2009. **2**(20): p. 1-8.
47. Yashima, M., et al., *Conduction path and disorder in the fast oxide-ion conductor  $(La_{0.8}Sr_{0.2})(Ga_{0.8}Mg_{0.15}Co_{0.05})O_{2.8}$* . Chemical physics letters, 2003. **380**: p. 391-396.
48. Ruddlesden, S. and P. Popper, *New compounds of the  $K_2NiF_4$  type*. Acta Crystallographica, 1957. **10**(8): p. 538-539.
49. Jahn, H.A. and E. Teller, *Stability of polyatomic molecules in degenerate electronic states. I. Orbital degeneracy*. Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences, 1937: p. 220-235.
50. Fisher, R., J. Gordon, and N.E. Phillips, *Some chemical and structural effects on the properties of high- $T_c$  superconductors I*. Annual review of physical chemistry, 1996. **47**(1): p. 283-325.
51. Hayashi, A., H. Tamura, and Y. Ueda, *Successive structural phase transitions in stoichiometric  $La_2NiO_4$  observed by X-ray diffraction*. Physica C: Superconductivity, 1993. **216**(1): p. 77-82.
52. Ram, R., et al., *Preparation and characterization of  $La_2CoO_{4+\delta}$* . Materials research bulletin, 1988. **23**(4): p. 501-506.
53. Radaelli, P., et al., *Structural and superconducting properties of  $La_{2-x}Sr_xCuO_4$  as a function of Sr content*. Physical Review B, 1994. **49**(6): p. 4163.
54. Ganguly, P. and C.N.R. Rao, *Crystal chemistry and magnetic properties of layered metal oxides possessing the  $K_2NiF_4$  or related structures*. Journal of Solid State Chemistry, 1984. **53**(2): p. 193-216.
55. Medarde, M. and J. Rodriguez-Carvajal, *Oxygen vacancy ordering in  $La_{2-x}Sr_xNiO_{4-\delta}$  ( $0 \leq x \leq 0.5$ ): the crystal structure and defects investigated by neutron diffraction*. Zeitschrift für Physik B Condensed Matter, 1997. **102**(3): p. 307-315.
56. Medarde, M., et al., *Crystal structure and microstructure of  $Nd_{1.8}Sr_{0.2}NiO_{3.72}$ : A  $K_2NiF_4$ -type nickelate with monoclinic symmetry and ordered oxygen vacancies*. Physical Review B, 1994. **49**(13): p. 8591.
57. Yashima, M., et al., *Structural disorder and diffusional pathway of oxide ions in a doped  $Pr_2NiO_4$ -based mixed conductor*. Journal of the American Chemical Society, 2008. **130**(9): p. 2762-2763.
58. Kobayashi, K.I., et al., *Room-temperature magnetoresistance in an oxide material with an ordered double-perovskite structure*. Nature, 1998. **395**(6703): p. 677-680.
59. Parfitt, D., et al., *Oxygen ion diffusion in cation ordered/disordered  $GdBaCo_2O_{5+\delta}$* . Journal of Materials Chemistry, 2011. **21**(7): p. 2183-2186.

60. Hodges, J.P., et al., *Evolution of Oxygen-Vacancy Ordered Crystal Structures in the Perovskite Series  $Sr_nFe_nO_{3n-1}$  ( $n=2, 4, 8$  and infinity), and the Relationship to Electronic and Magnetic Properties*. Journal of Solid State Chemistry, 2000. **151**(2): p. 190-209.
61. Tsujimoto, Y., et al., *Infinite-layer iron oxide with a square-planar coordination*. Nature, 2007. **450**(7172): p. 1062-1065.
62. Abakumov, A., et al., *Ordering of tetrahedral chains in the  $Sr_2MnGaO_5$  brownmillerite*. Journal of Solid State Chemistry, 2003. **174**(2): p. 319-328.
63. El Shinawi, H., et al.,  *$LaSrCoFeO_5$ ,  $LaSrCoFeO_5F$  and  $LaSrCoFeO_{5.5}$ : new La–Sr–Co–Fe perovskites*. Journal of Materials Chemistry, 2010. **20**(16): p. 3253-3259.
64. Paulus, W., et al., *Lattice dynamics to trigger low temperature oxygen mobility in solid oxide ion conductors*. Journal of the American Chemical Society, 2008. **130**(47): p. 16080-16085.







## Chapitre 2. Techniques expérimentales

---

Dans le domaine des oxydes ayant des propriétés de conduction mixte, la caractérisation complète des matériaux en condition oxydante ou réductrice du point de vue structural ou microstructural en fonction de la température est un élément déterminant pour définir le type d'application potentielle. De plus, la caractérisation structurale précise des matériaux permet d'étudier leur réactivité dans ces différentes conditions procurant ainsi une meilleure compréhension des phénomènes mis en jeu lors de l'oxydation ou réduction notamment en termes de transitions structurales. Tout commence par la synthèse d'échantillons, décrits dans le Chapitre 1, existants ou inédits, de structures de type  $K_2NiF_4$ , de pérovskites doubles ordonnées sur le site A ou encore de pérovskites simples qui pourront être réduites vers la brownmillérite. Après synthèse des matériaux ciblés, un éventail de techniques de caractérisations de laboratoire est à notre disposition comme par exemple la diffraction des rayons X (DRX) *ex situ* qui permet dans un premier temps de vérifier la pureté de l'échantillon, et ensuite d'obtenir les paramètres structuraux et microstructuraux par affinement de Le Bail ou de Rietveld. Ce type de caractérisation, *ex situ*, est également effectué après différents traitements thermiques réalisés dans un four ou dans l'ATG, en conditions oxydantes ou réductrices, pour évaluer la réponse de l'échantillon du point de vue structural et microstructural à un(e) éventuel(le) gain ou perte d'oxygène. Cependant, la DRX *ex situ* présente une limite importante étant la méconnaissance des processus intermédiaires, y compris cinétique, mis en jeu lors des réactions d'oxydation ou de réduction. De plus la DRX en laboratoire ne permet pas la détermination précise de la stœchiométrie en oxygène. Pour déterminer au laboratoire la stœchiométrie en oxygène d'un oxyde il est possible de faire un titrage iodométrique ou de procéder à la décomposition vers des compositions connues de l'échantillon couplée à une analyse thermogravimétrique (ATG). Pour observer les processus intermédiaires mis en jeu lors des réactions d'oxydation ou de réduction, et éventuellement les suivre en temps réel, il convient d'utiliser des méthodes *in situ*. L'utilisation de l'ATG permet, une fois que la stœchiométrie en oxygène initiale est déterminée, de suivre macroscopiquement les variations de masse induites par le gain ou la perte d'oxygène dans l'échantillon en fonction de la température en atmosphère contrôlée. Il est également possible de combiner cette analyse avec la DRX qui peut être effectuée au laboratoire *in situ*, permettant de déterminer la réponse structurale/microstructurale aux variations de stœchiométrie de l'échantillon.

Bien que ces deux techniques disponibles au laboratoire soient très efficaces, à cause du manque de sensibilité des rayons X aux atomes légers comme l'oxygène, leur utilisation de manière combinée ne permet pas de remonter au comportement microscopique des atomes d'oxygène dans la maille cristalline. C'est pourquoi, l'utilisation des grands instruments qui offrent également la possibilité d'études *in situ* via la diffraction de neutrons ou encore la DRX synchrotron (grâce à la qualité du faisceau synchrotron la sensibilité à l'oxygène est considérablement augmentée comparé aux sources RX de laboratoire, sans omettre une résolution instrumentale améliorée, une plage accessible de  $Q$  incomparable grâce à l'accordabilité de la longueur d'onde, la possibilité de réaliser des expériences anormales et donc d'exalter le signal d'un élément chimique donné, des temps de collectes d'un diagramme entier qui peuvent descendre à l'échelle de la seconde), est requise afin de remonter à des informations microscopiques subtiles sur le comportement de l'oxygène en fonction de la température. Par la suite, la combinaison de ces données de diffraction de grande qualité avec la méthode de maximisation d'entropie (MEM) permettra de visualiser directement en trois dimensions la densité électronique ou nucléaire des atomes dans la maille, y compris celle de l'oxygène, avec une grande fidélité et précision. Cet éventail de caractérisations pourra permettre de clarifier les atouts et les limites des matériaux étudiés en vue d'application potentielle en tant qu'électrode pour SOFC. Dans le cas où les matériaux ne se montrent pas satisfaisants en termes de stabilité ou de réponse à une oxydation (ou une réduction) la modification des compositions par substitutions cationiques sera menée dans un but d'optimisation des propriétés escomptées.

## 1. Synthèse

Les méthodes de synthèse d'oxydes se divisent en deux parties : les réactions à l'état solide [1] (ou voie céramique) et les méthodes par voie chimique [2, 3]. Globalement, les méthodes par voie chimique consistent à obtenir un précurseur homogène contenant les cations métalliques en quantités stœchiométriques qui sera ensuite recuit pour obtenir la phase souhaitée.

### 1.1. Voie céramique

La voie céramique est le mode de préparation le plus classique. Elle est expérimentalement simple et peu coûteuse. La voie céramique consiste à faire réagir à l'état solide un mélange de poudres (oxydes ou carbonates de métaux) en proportions stœchiométriques. Ce mélange est porté à des températures de calcination très élevées (typiquement 1100 à 1400 °C pour les structures de type  $K_2NiF_4$ ) pendant des temps très longs (jusqu'à 48 h pour obtenir les structures de type  $K_2NiF_4$  pures) pour permettre l'interdiffusion des cations à l'intérieur du solide afin d'obtenir un corps homogène. Les particules ainsi formées sont de grande taille ce qui mène à une faible surface spécifique qui est préjudiciable pour les réactions solide/gaz.

Lors de l'exploration de nouvelles compositions, l'avantage de cette méthode est de pouvoir déterminer rapidement si la formation de la phase recherchée est possible et si la présence d'impuretés ou de produits de départ n'est liée qu'à une réactivité limitée ce qui peut être améliorée par des broyages/recuits successifs.

### 1.2. Voie chimique

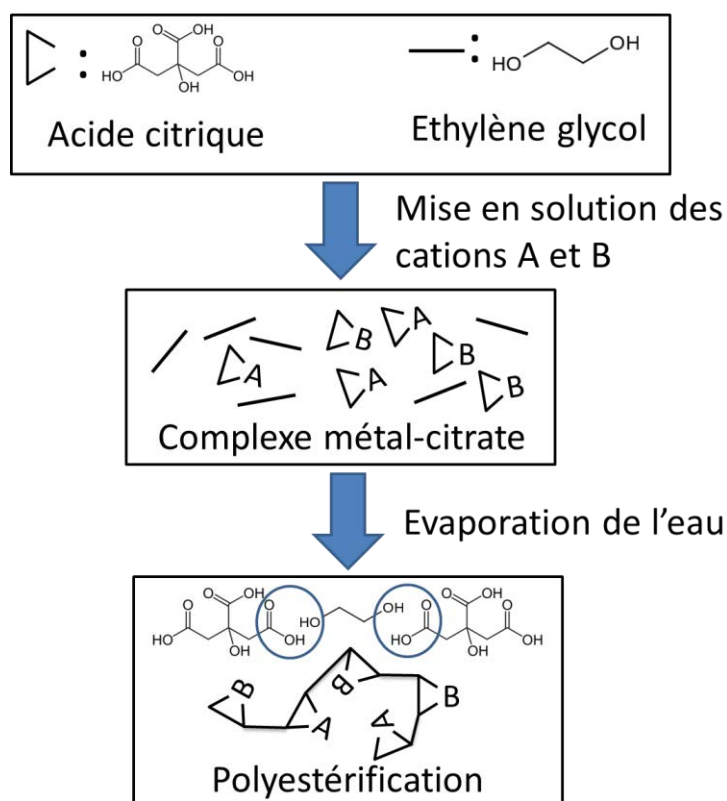
Dans cette thèse, la voie céramique a peu été utilisée comparée aux méthodes par voies chimiques. Ce choix a été motivé par le fait que les phases souhaitées apparaissent à plus basse température ou pour des temps de recuit moins longs qu'en utilisant la voie céramique. En effet, grâce à la distribution plus homogène des cations dans le précurseur, l'interdiffusion cationique est grandement favorisée ce qui facilite la formation des phases recherchées.

Il existe différentes méthodes pour obtenir le précurseur : la méthode par coprécipitation [1] qui consiste à dissoudre indépendamment les cations en solutions puis à les faire précipiter pour former un précurseur métallique. Dans le cas idéal la précipitation de tous les cations se fait de manière

quantitative et simultanée, sans ségrégation des constituants pour former un précurseur métallique complètement mélangé. Pour obtenir un précurseur, la méthode de lyophilisation peut être utilisée [4]. Une fois les cations dissous en milieu nitrique, le solvant est évaporé par lyophilisation, il en résulte un précurseur sous forme de poudre qui pourra être recuit.

Ces deux méthodes présentent chacune des inconvénients : pour la coprécipitation, le cas idéal mentionné précédemment se produit rarement et beaucoup d'ajustements sont nécessaires pour optimiser les conditions de précipitation. Le laboratoire n'étant pas équipé de lyophilisateur cette méthode n'a pas pu être utilisée.

C'est pourquoi le choix de la méthode de synthèse s'est porté sur la méthode dite de Pechini [5] qui est un procédé de type sol-gel. Cette méthode est schématisée dans la Figure 2-1 et consiste à obtenir un précurseur sous forme de poudre de résine polymère calcinée où les cations sont distribués de manière homogène.



**Figure 2-1. Schéma des réactions chimiques pour l'obtention de la résine polymère dans le cas de l'utilisation de l'Acide Citrique (AC) et de l'Ethylène Glycol (EG).**

La première étape consiste à dissoudre en milieu nitrique des oxydes (ou directement dissoudre en milieu aqueux les nitrates de métaux). Une fois les cations mis en solution on utilise l'aptitude de certains acides carboxyliques tels que l'acide citrique pour former des solutions stables de complexes métalliques. Ensuite par ajout de composés comprenant des groupements hydroxyles tels que l'éthylène glycol (EG) une résine polymère va pouvoir se former lors de l'évaporation du solvant (ici l'eau) par polyestérification. A la place de l'EG, l'acide éthylène diamine tétraacétique (EDTA) peut être utilisé. En effet, l'EDTA a l'avantage d'avoir un fort pouvoir complexant lui permettant de former des complexes métalliques très stables au cas où les cations métalliques ne sont pas totalement complexés. De plus, l'EDTA possède quatre groupes acides carboxyliques pouvant réagir avec les groupes hydroxydes de l'acide citrique pour former un polyester plus ramifié. Ces deux aspects inhibent grandement l'isolement des cations et garantissent un précurseur plus homogène.

Lors de l'élimination par chauffage du solvant en excès, aucune cristallisation ou ségrégation ne se produit. Une résine solide et transparente contenant les ions métalliques répartis de façon homogène se forme. Cette résine est portée à 550 °C afin d'éliminer les résidus organiques. On obtient ainsi une poudre brune qui est ensuite broyée et pastillée puis recuite sous atmosphère contrôlée à des températures allant de 1200 °C à 1400 °C pour assurer une bonne cristallisation du matériau.

## 2. Caractérisations de laboratoire

### 2.1. Diffraction des rayons X

Le laboratoire est équipé de deux diffractomètres de poudre Bruker AXS D8 Advance chacun équipé d'un monochromateur de type Johansson au Germanium sélectionnant la raie  $K\alpha_1$  d'un tube au cuivre et d'un détecteur rapide LynxEye.

Les rayons X « laboratoire » sont produits dans des tubes à rayons X sous vide. Un faisceau d'électrons est créé entre une cathode et une anode (appelée cible) entre lesquelles est appliquée une différence de potentiel de l'ordre de plusieurs dizaines de kV. Le rendement de production des rayons X est très faible (typiquement inférieur à 1%) ce qui implique que le reste de l'énergie se dissipe sous forme de chaleur. Il est donc nécessaire d'évacuer cette chaleur par un système de refroidissement et d'utiliser des matériaux cible bons conducteurs thermiques et de point de fusion élevé (métaux réfractaires comme le tungstène, molybdène ou très bons conducteurs comme le cuivre).

Dans notre cas une anode en cuivre a été utilisée. Si cette cible est bombardée avec des électrons accélérés à des tensions inférieures à 20 kV, on obtient un spectre continu des rayons X qui s'arrête vers les courtes longueurs d'onde, il s'agit du rayonnement de freinage ou *Bremsstrahlung* (de l'allemand *bremsen* « freiner » et *Strahlung* « radiation ») produit par la décélération des électrons dans la cible. A partir de 25 kV, des raies d'émission très intenses apparaissent qui se superposent au spectre continu : ce sont les raies caractéristiques. Contrairement au spectre continu, le spectre de raies est une caractéristique de l'anode, le cuivre en l'occurrence. Sous l'impact des électrons incidents, si l'énergie est suffisante, une couche atomique interne de l'atome de cuivre peut perdre un électron qui est alors expulsé. Il faut pour cela que l'énergie des électrons incidents soit supérieure à l'énergie de liaison (par exemple  $W_K$ ) des électrons qui gravitent sur leur orbitale (par exemple K). L'atome se trouve alors dans un état excité et la désexcitation se fait par le passage d'un électron des orbitales L vers l'orbitale K ce qui entraîne l'émission d'un photon X d'énergie  $W_K - W_L$  caractéristique de l'atome. Cette radiation est appelée radiation caractéristique :  $K\alpha$ . Si on prend en compte la structure fine du nuage électronique on peut diviser le niveau d'énergie L en trois sous-niveaux  $L_I$ ,  $L_{II}$  et  $L_{III}$ . D'après les règles de sélection un électron de la couche K ne peut pas être remplacé par un électron du niveau  $L_I$ , mais il peut être remplacé par un électron du niveau

$L_{II}$ , on aura dans ce cas une raie  $K\alpha_1$ , ou par un électron du niveau  $L_{III}$ , on aura dans ce cas une raie  $K\alpha_2$ .

Typiquement, les tubes à rayons X au cuivre des diffractomètres utilisés dans notre laboratoire fonctionnent à une tension de 40 kV ce qui entraîne l'émission de plusieurs raies caractéristiques. Lorsqu'on est en condition de diffraction, chaque raie d'émission caractéristique va donner un pic de diffraction, donc il est préférable de n'utiliser qu'une seule longueur d'onde : le spectre d'émission des rayons X est monochromatisé. Le monochromateur de type Johansson en Germanium (111) supprime complètement la longueur d'onde  $K\beta$  et permet la séparation des longueurs d'onde  $K\alpha_1$  et  $K\alpha_2$ . La raie  $K\alpha_1$  avec sa longueur d'onde  $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$  étant la plus intense, elle est généralement choisie pour les expériences de diffraction.

La longueur d'onde des rayons X provenant de la raie  $K\alpha_1$  étant de l'ordre de grandeur des distances interréticulaires d'un cristal, ces photons vont pouvoir interférer avec le cristal pour caractériser la matière cristalline. Les photons incidents sur l'échantillon sont alors diffractés. En fonction de la direction de l'espace, on va donc avoir un flux important de photons X, ou au contraire très faible ; ces variations selon les directions résultent du phénomène de diffraction des rayons X. Il y a un siècle, ce phénomène a été découvert par Max von Laue et longuement étudié par sir W. H. Bragg et son fils sir W. L. Bragg. Les directions dans lesquelles les interférences sont constructives, appelées « pics de diffraction », peuvent être déterminées par la formule suivante, dite loi de Bragg :

$$2d_{hkl} \sin \theta = n \cdot \lambda$$

Où  $d$  est la distance interréticulaire,  $\theta$  le demi-angle de déviation,  $\lambda$  la longueur d'onde des rayons X et  $n$  l'ordre de réflexion. La différence de marche entre les deux faisceaux diffractés par deux plans réticulaires consécutifs est égale à  $2d_{hkl} \sin \theta$ . Une interférence constructive apparaît lorsque cette différence de marche est un multiple entier  $n$  de la longueur d'onde  $\lambda$ .

Il existe plusieurs méthodes pour obtenir un diagramme de diffraction complet : en faisant varier le demi-angle de déviation  $\theta$  dans le cas de la diffractométrie à dispersion angulaire, ou en faisant varier la longueur d'onde  $\lambda$  dans le cas de la diffractométrie à dispersion en énergie.



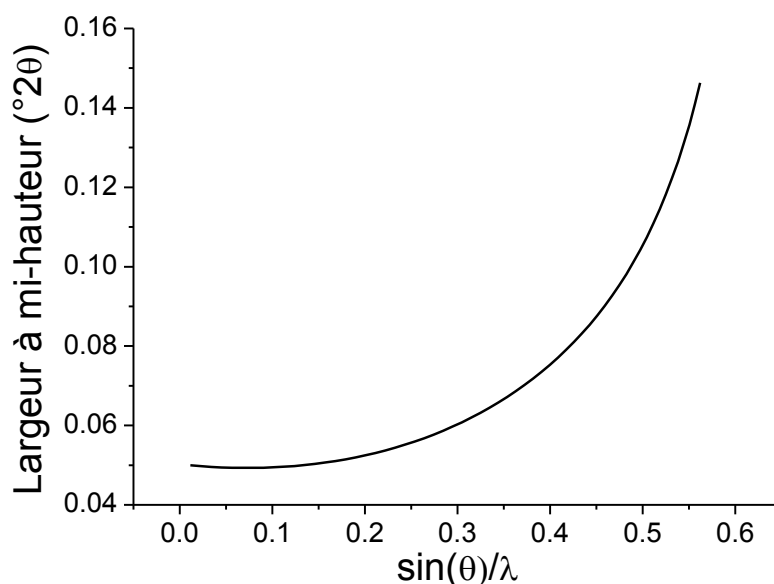
Dans le cas de la diffractométrie à dispersion angulaire sur poudre le balayage en fonction de l'angle  $\theta$  peut être réalisé par deux montages différents dits  $\theta$ - $2\theta$  (thêta-deux thêta) ou encore  $\theta$ - $\theta$  (thêta-thêta). Pour le montage  $\theta$ - $2\theta$ , la source de rayonnement est fixe (avantage non négligeable car le tube est la partie la plus lourde), le porte-échantillon mobile parcourt un angle  $\theta$  et le détecteur parcourt un angle  $2\theta$  pendant la mesure. Pour le montage  $\theta$ - $\theta$ , le porte-échantillon est fixe, la source de rayonnement et le détecteur sont mobiles et chacun situés à l'angle  $\theta$  par rapport à la surface de l'échantillon, de part et d'autre de la perpendiculaire à cette surface. L'avantage de ce dernier montage est que le porte-échantillon reste horizontal, ce qui facilite l'installation d'environnements divers, comme une chambre à atmosphère contrôlée pour les études *in situ* par exemple. Une chambre haute température Anton Paar HTK 1200 (cf. Figure 2-2) est à notre disposition pour réaliser des expériences de DRX *in situ* jusqu'à 1200 °C sous atmosphère contrôlée. Son enceinte permet une excellente uniformité de température dans l'échantillon mesurée par un Thermocouple Pt 10% Rh-Pt. Ce dispositif permet des mesures en réflexion pour des angles d'incidence de 0 à 164 ° $2\theta$ .



**Figure 2-2. Chambre haute température Anton Paar HTK 1200.**

Dans le cas de deux diffractomètre D8 Advance du laboratoire les photons X diffractés sont collectés par un détecteur LynxEye composé de 192 bandes de silicium indépendantes chacune agissant comme un détecteur ce qui donne une surface de détection de 14,4 mm  $\times$  16 mm augmentant considérablement le taux de comptage comparé à un détecteur ponctuel.

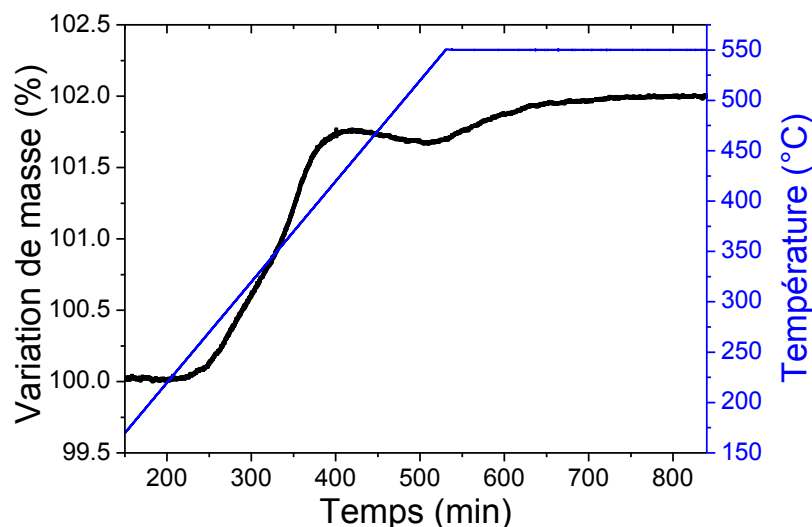
Grâce à cette configuration, on obtient la fonction de résolution instrumentale donnée dans la Figure 2-3 avec une largeur à mi-hauteur minimum d'environ  $0,049^\circ 2\theta$  à  $12^\circ 2\theta$ .



**Figure 2-3. Fonction de résolution instrumentale du diffractomètre D8 Advance obtenue à partir de l'affinement d'un standard de type corindon  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .**

## 2.2. Analyse thermogravimétrique

Le principe d'une mesure ATG est de suivre l'évolution de la masse d'un échantillon en fonction du traitement thermique voulu : recuit en atmosphère réductrice ou oxydante avec des rampes de chauffage et de refroidissement contrôlables. Typiquement les données brutes obtenues sont la variation de masse en fonction du temps et donc de la température comme montré dans la Figure 2-4 pour un composé en conditions oxydantes. Le laboratoire est équipé d'un analyseur thermogravimétrique NETZSCH STA 449F3 qui permet de mesurer les variations de masse d'un échantillon d'environ 100 mg en fonction de la température sous des flux de gaz d'hydrogène, d'oxygène, d'azote et d'air (mélange à 80 %/20 % d'azote et d'oxygène).



**Figure 2-4. Courbe brute obtenue après ATG d'un composé lors d'un chauffage à 1 °C/min et maintenu à 550 °C pendant 6 h sous flux d'oxygène à 40 ml/min.**

La variation de masse brute ainsi obtenue peut être reliée à la variation de composition chimique (stœchiométrie en oxygène dans le cas des oxydes) tout au long de l'ATG et permet aussi d'accéder à la composition initiale de l'échantillon. Ceci est possible par ATG en décomposant l'échantillon sous atmosphère réductrice jusqu'à l'obtention des oxydes ou métaux précurseurs. Connaissant ainsi la composition finale on peut remonter à la composition initiale par la perte de masse. Cependant certains composés possèdent une stabilité remarquable sous atmosphère réductrice empêchant l'utilisation de cette méthode c'est pourquoi la titration iodométrique s'impose dans certains cas.

### 2.3. Titration iodométrique

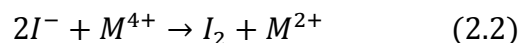
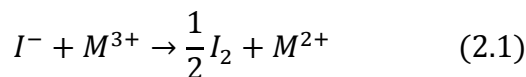
La titration iodométrique ou iodométrie est une méthode indirecte de dosage d'oxydoréduction qui permet de déterminer la valence moyenne du métal de transition en site B et donc la stœchiométrie en oxygène. Elle consiste à dissoudre notre composé dans une solution d'iodure de potassium (en large excès) et d'acide chlorhydrique. Une fois en solution, le métal de transition présent en site B va être réduit par les ions iodure et la quantité d'iode généré par cette réaction est dosée par une solution de thiosulfate de potassium. La méthode de détermination de la

stœchiométrie en oxygène décrite par Vogel [6] est très proche de celle qu'utilisent Andersen *et al.* pour accéder à la valence du manganèse [7] dans la pérovskite  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3+\delta}$  ( $0 \leq x \leq 0,5$ ). La méthode d'Andersen *et al.* a pu être extrapolée aux composées de type  $\text{K}_2\text{NiF}_4$ . Si on prend l'exemple d'un composé de type  $\text{K}_2\text{NiF}_4$  de formule  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{MO}_{4+\delta}$  (étudié ultérieurement) où M possède une valence mixte  $\text{M}^{3+}/\text{M}^{4+}$  ( $\text{M}^{3+}_{1-y}\text{M}^{4+}_y$ ), l'équation d'électroneutralité nous donne :

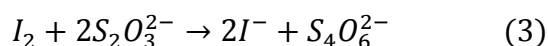
$$(2-x) \times (\text{III}) + x \times (\text{II}) + (1-y) \times (\text{III}) + y \times (\text{IV}) + (4+\delta) \times (-\text{II}) = 0$$

$$\Leftrightarrow \delta = \frac{1}{2}(-x + y + 2) \quad (1)$$

Lors de la dissolution d'environ 300 mg de notre composé dans une solution d'iodure de potassium (en large excès) et d'acide chlorhydrique, les réactions d'oxydoréduction mises en jeu sont décrites dans les équations (2.1) et (2.2) car le potentiel standard du couple oxydoréducteur  $\text{I}_2/\text{I}^-$  est faible ( $E^0 = +0,54 \text{ V}$ ) comparé à ceux des matériaux étudiés.



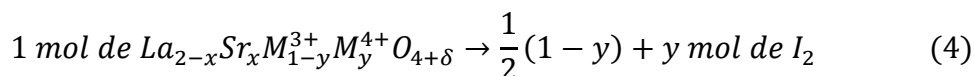
L'iode généré est ensuite dosé par une solution de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  de concentration connue selon la réaction suivante :



D'après (3) on obtient :

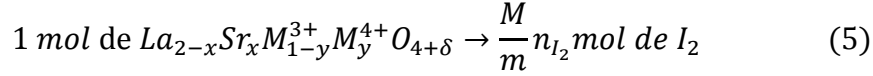
$$n_{\text{I}_2} = \frac{1}{2}n_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} = \frac{1}{2}C_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}^{\text{versé}}$$

D'après (2.1) et (2.2) il vient :



On sait qu'une masse  $m$  de  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{M}_{1-y}^{3+}\text{M}_y^{4+}\text{O}_{4+\delta} \rightarrow n_{\text{I}_2}$ .

Donc :



Avec

$M$  = masse molaire de  $La_{2-x}Sr_xM_{1-y}^{3+}M_y^{4+}O_{4+\delta}$

$m$  = masse de  $La_{2-x}Sr_xM_{1-y}^{3+}M_y^{4+}O_{4+\delta}$

L'égalité entre (4) et (5) nous donne donc :

$$\frac{1}{2}(1+y) = \frac{M}{m}n_{I_2}$$

Or  $\delta = \frac{1}{2}(-x+y+2)$ , d'où :

$$\delta = \frac{1}{2}\left(-x+1+2\frac{M}{m}n_{I_2}\right)$$

Ainsi, on obtient directement l'expression de  $\delta$  en fonction du volume versé et de la concentration de la solution de thiosulfate de potassium :

$$\delta = \frac{1}{2}\left(-x+1+\frac{M}{m}C_{Na_2S_2O_3} \cdot V_{Na_2S_2O_3}^{versé}\right)$$

La Figure 2-5 présente le montage que nous avons mis au point pour réaliser la titration iodométrique. Les opérations sont réalisées sous agitation, chauffage et flux d'argon pour notamment éviter l'oxydation d'I<sup>-</sup> décrite dans l'équation (3). Ce montage a l'avantage de limiter la réaction dans un seul ballon, contrairement à d'autres montages qui consistent à entraîner par le courant d'argon le Cl<sub>2</sub> dégagé vers une solution d'iodure de potassium en excès ce qui peut engendrer des fuites de Cl<sub>2</sub> gazeux.

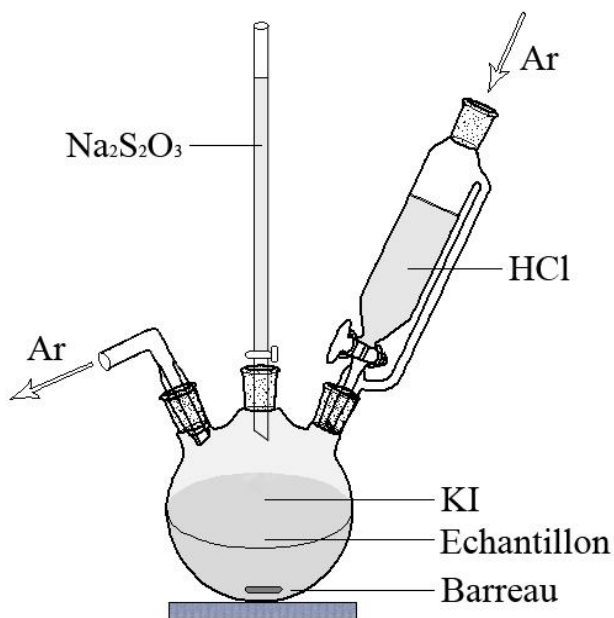


Figure 2-5. Schéma du montage réalisé pour le titrage iodométrique.

## 2.4. Mesures magnétiques

Les propriétés magnétiques des composés ont été étudiées à l'aide d'un SQUID (*Superconducting Quantum Interference Device*). Le SQUID est un dispositif de mesures magnétiques permettant de déterminer l'aimantation d'un matériau en fonction de la température et du champ magnétique extérieur.

Le principe de la mesure est le suivant : le champ magnétique appliqué à l'échantillon est créé par un aimant supraconducteur, ce qui permet d'atteindre des champs très intenses. L'échantillon étudié peut se déplacer le long de l'axe du circuit de détection qui l'entoure. On mesure en réalité la variation de flux du champ magnétique dans le circuit de détection pendant le déplacement de l'échantillon, grandeur qui est directement proportionnelle au moment magnétique de l'échantillon. La mesure consiste à déplacer un échantillon dans des bobines de détection, à une température donnée et dans un champ magnétique homogène. Lorsqu'on introduit un échantillon dans le système de détection, le champ magnétique est perturbé et produit une variation de flux magnétique, qui induit un courant au sein des bobines. On réalise ainsi en déplaçant l'échantillon d'un bout à l'autre des bobines, une intégration de flux. Le SQUID se comporte comme un

convertisseur flux-tension et l'amplitude du signal mesuré est proportionnelle au moment magnétique de l'échantillon et il suffit d'intégrer le signal SQUID sur quelques centimètres pour obtenir la mesure.

## 2.5. Mesures de la conductivité électrique

La mesure la plus couramment utilisée de la résistivité, donc incidemment de la conductivité, est la méthode dite « des quatre points ». Deux types de configuration sont utilisés qui dépendent essentiellement de la forme géométrique de l'échantillon. La configuration dite « normale » où l'échantillon est sous forme d'un barreau parallélépipédique, c'est-à-dire qui possède une distribution uniforme du courant dans sa section  $S$  (cf. Figure 2-6). Un courant  $I$  est appliqué aux extrémités de l'échantillon et le potentiel  $V_{AB}$  entre deux points A et B est mesuré. Ainsi, connaissant la distance  $l$  entre A et B et la section  $S$  on peut calculer la résistivité  $\rho$  de l'échantillon. En pratique pour mesurer la conductivité réelle du matériau étudié, on limite la résistance des contacts en utilisant des fils de platine, on densifie le matériau au-delà de 90% de sa densité théorique pour limiter la porosité qui engendre de la résistance au sein du matériau.

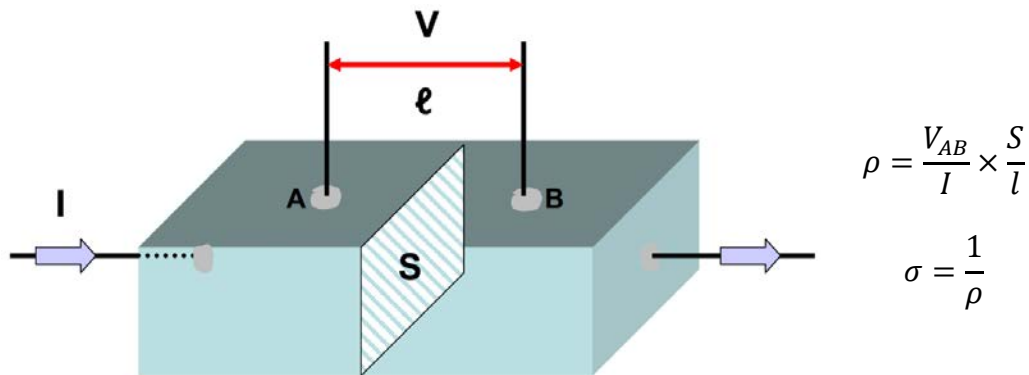


Figure 2-6. Schéma de la configuration « normale » de la mesure de conductivité.

Le deuxième type de configuration utilisé est celui dit de Van Der Pauw dans le cas où le matériau se présente sous forme d'une plaquette avec deux faces parallèles et une épaisseur petite par rapport aux autres dimensions.

### 3. Techniques de diffraction sur grands instruments

#### 3.1. Diffraction des neutrons

##### 3.1.1. Le rayonnement neutronique

Le rayonnement neutronique interagit d'une part avec le noyau de l'atome (interaction nucléaire qui donne lieu à la diffraction nucléaire) et d'autre part avec les moments magnétiques portés par les électrons (interaction magnétique qui donne lieu à la diffraction magnétique).

Pour produire un rayonnement neutronique, les sources de neutrons sont basées soit sur la réaction de fission nucléaire comme par exemple à l'Institut Laue Langevin (ILL) soit sur des réactions de spallation comme par exemple à ISIS (Rutherford Appleton Laboratory). La réaction de fission de noyaux atomiques lourds comme par exemple  $^{235}\text{U}$  ou  $^{239}\text{Pu}$  produit un flux continu de neutrons. La réaction de spallation est une interaction entre un hadron hautement énergétique (quelque centaines de MeV), typiquement un proton, et un noyau lourd. Lors de cette réaction le noyau lourd de la cible, frappé par l'hadron, va se décomposer produisant des particules plus légères comme des neutrons ou des protons. Par exemple, en moyenne, une réaction de spallation d'un proton de haute énergie sur une cible de plomb ou de mercure liquide produit quelques dizaines de neutrons.

Ces deux réactions nucléaires permettent de produire des neutrons qui sont cependant trop énergétiques (quelques MeV) pour être utilisés dans le cadre d'études de la matière condensée. Afin d'obtenir une longueur d'onde de l'ordre de l'Angström, l'énergie des neutrons doit être diminuée pour atteindre le meV. Les réactions de fission ou de spallation produisent des neutrons dits rapides avec une énergie de l'ordre du MeV, pour diminuer leur énergie on utilise des modérateurs qui consistent à ralentir les neutrons par une suite de chocs inélastiques avec les atomes qui composent le modérateur. A chaque collision, les neutrons perdent un peu de leur énergie donc un peu de leur vitesse jusqu'à ce qu'elle corresponde en moyenne à celle de leur environnement. On parle alors de neutrons thermiques, car leur énergie correspond à celle du milieu qui les entoure et donc lors des chocs suivants, en moyenne, ils ne perdront ni ne gagneront d'énergie (par exemple, à 25 °C, l'énergie des neutrons thermiques est de 25 meV). Plus la température du milieu est élevée et plus les neutrons dits lents auront une énergie élevée mais sans toutefois atteindre plus d'1 eV (pour une température d'environ 1300 °C, l'énergie est de l'ordre de 90 meV).



Dans le cadre de cette thèse, l'utilisation de neutrons froids ou thermique s'est montrée satisfaisante car à cette énergie la longueur d'onde est de l'ordre de l'Angström. A l'ILL ou ISIS, de l'eau lourde est maintenue à -248 °C et 43 °C respectivement pour les sources froides ou thermiques.

Ces deux méthodes de production de neutrons génèrent un faisceau polychromatique de neutrons qui peuvent être exploités pour des mesures à longueur d'onde constante en utilisant un monochromateur ou bien pour effectuer des mesures en temps de vol avec certains avantages/inconvénients décrits dans le Tableau 2-1.

**Tableau 2-1. Principaux avantages/inconvénients des sources à spallation et des sources à flux continu.**

Source à spallation	Source à flux continu
Energie dépensée par neutron utilisable : environ 20 MeV	Energie dépensée par neutron utilisable : environ 180 MeV
Excellente résolution pour des faibles valeurs de $d$ grâce aux neutrons de haute énergie (petit $\delta\lambda/\lambda$ )	Résolution pouvant être facilement ajustée en fonction des exigences de l'expérience
Possibilité d'avoir des neutrons chauds : idéal pour des faibles valeurs de $d$	Grand flux de neutrons : idéal pour les études résolues en temps
Bon rapport signal sur bruit grâce à un faible bruit de fond entre les pulses	Dans le cas de mesures en temps de vol, la vitesse des pulses peut être ajustée

Deux types d'expériences de diffraction des neutrons ont été réalisés pendant cette thèse : des expériences à longueur d'onde constante effectuées avec des sources à flux continu (ILL) et une expérience en temps de vol effectuée avec une source à spallation (ISIS).

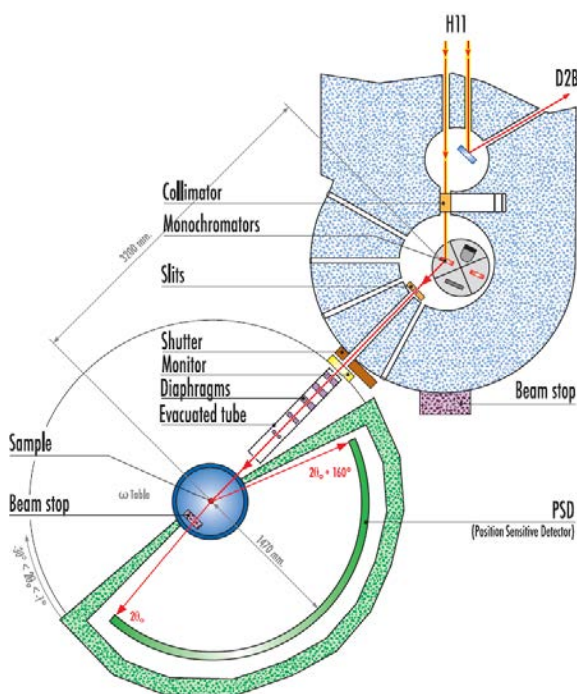
### 3.1.2. Expériences à longueur d'onde constante

Deux diffractomètres de l'ILL ont été utilisés pour effectuer des mesures à longueur d'onde constante : D20 et D2B. L'utilisation d'un faisceau de neutron à longueur constante implique l'utilisation d'un monochromateur. La nature du monochromateur, son orientation ainsi que son angle de *take-off* offrent une grande flexibilité en termes de flux, de résolution et de longueur d'onde accessibles. L'orientation et la nature du monochromateur permettent de sélectionner la longueur d'onde de l'expérience. L'angle de *take-off* correspond à l'angle entre le faisceau incident

et réfléchi par le monochromateur. Pour un monochromateur donné, l'ajustement de cet angle va permettre d'optimiser la gamme en  $2\theta$  où la résolution sera meilleure. Pour des études nucléaires on prendra un angle de *take-off* élevé pour avoir une meilleure résolution pour des  $2\theta$  élevés alors que pour des études magnétiques on utilisera des angles de *take-off* plus faibles pour augmenter la résolution aux bas angles où les pics provenant du magnétisme sont observés.

### i. Le diffractomètre D20

D20 est un diffractomètre qui possède un détecteur à localisation spatiale à 1536 positions couvrant une plage de dispersion de  $153,6^\circ 2\theta$  grâce à un détecteur long de 4 m et haut de 15 cm (Figure 2-7 b). Ce détecteur rapide (dit PSD pour *Position Sensitive Detector*), couplé à un très haut flux de neutrons, permet l'acquisition d'un diffractogramme en quelques minutes.



a)



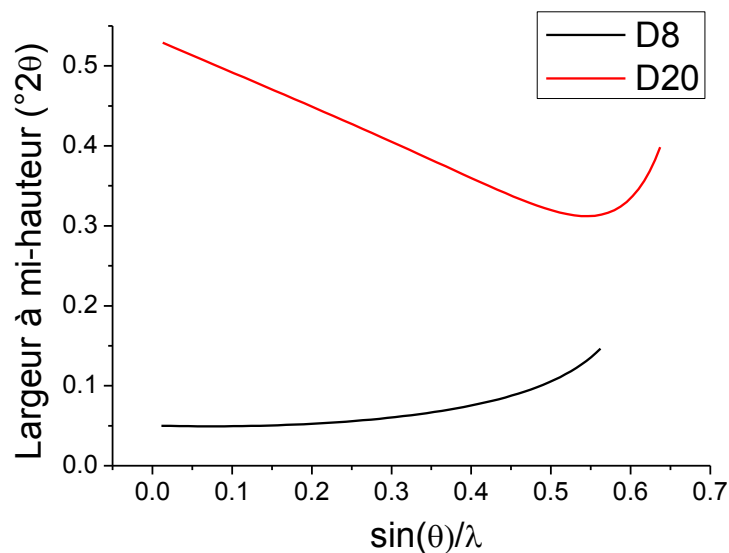
b)

**Figure 2-7. a) Configuration instrumentale du diffractomètre D20 – b) Détecteur PSD de D20.**

Dans notre cas, nous avons choisi ce diffractomètre pour effectuer l'étude en temps réel de réactions solide-gaz d'où la nécessité de conserver un haut flux de neutrons, à une longueur d'onde proche de 1 Å et une bonne résolution. Le choix de ces trois paramètres doit être un compromis en fonction de l'étude à mener.

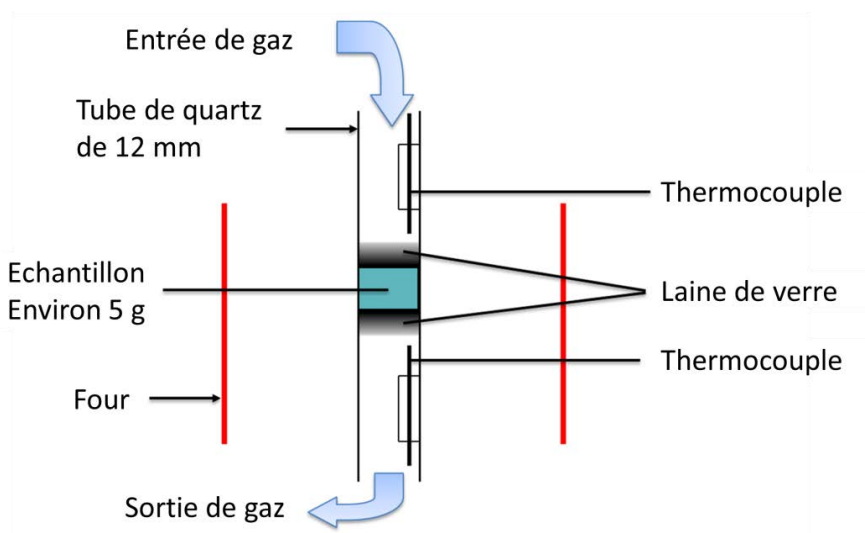
Par exemple, l'utilisation d'un monochromateur de Germanium donne une résolution accrue pour des angles de *take-off* élevés ainsi que différentes possibilités de longueur d'onde en fonction du choix du plan de réflexion (*hhl*). Par exemple, en choisissant un angle de *take-off* de 120 ° et le plan de réflexion (117) on obtient une longueur d'onde  $\lambda = 1,36 \text{ \AA}$  et une résolution maximale de  $\Delta d/d = 10^{-3}$  tout en conservant un flux important de neutron d'environ  $10^7$  neutrons/cm<sup>2</sup>/s.

Grâce à cette configuration, on obtient la fonction de résolution instrumentale donnée dans la Figure 2-8 avec une largeur à mi-hauteur minimum de 0,31 °2 $\theta$  à 96 °2 $\theta$ . Bien que la comparaison avec la fonction de résolution d'un DRX de laboratoire montre que globalement la contribution instrumentale sur la largeur des pics est plus importante avec D20, ce dernier possède une largeur à mi-hauteur minimum à des valeurs  $\sin \theta/\lambda$  élevées. Cet aspect permet d'obtenir une bonne résolution à des 2 $\theta$  élevées, où de nombreuses réflexions sont présentes et superposées, ce qui est non négligeable pour l'étude structurale.



**Figure 2-8. Comparaison des fonctions de résolution d'un diffractomètre RX de laboratoire D8 Avance ( $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ ), et celle du diffractomètre D20 ( $\lambda = 1,36 \text{ \AA}$ ) dans la configuration énoncée dans le texte.**

Ce diffractomètre peut être équipé d'un environnement échantillon (Figure 2-9) spécifique aux études en fonction de la température et sous différentes atmosphères (oxydante ou réductrice).

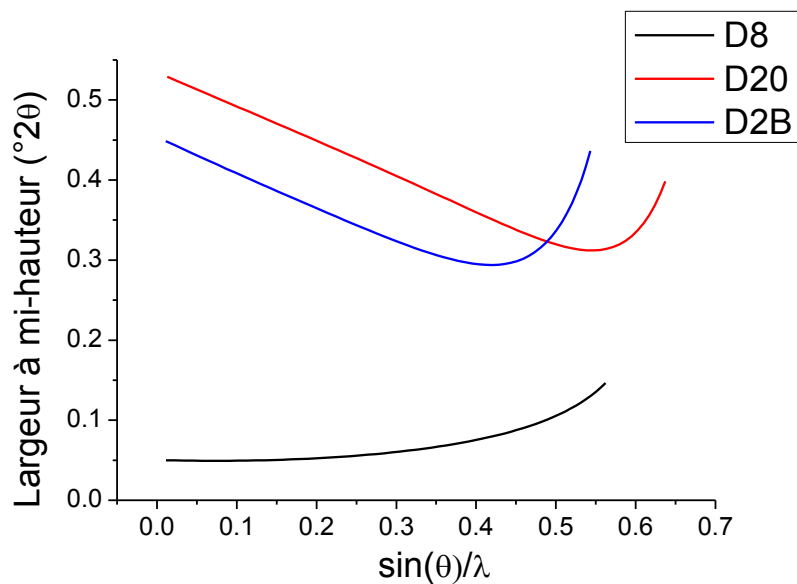


**Figure 2-9. Environnement échantillon utilisable sur le diffractomètre D20.**

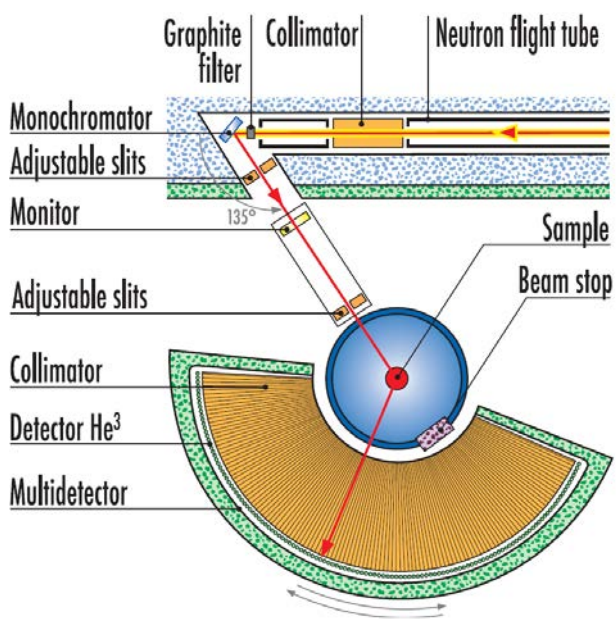
## ii. Le diffractomètre D2B

Le principal atout de ce diffractomètre réside dans sa résolution angulaire grâce à l'angle de *take-off* très élevé du monochromateur ( $135^\circ$ ). Le monochromateur de Germanium (115) permet en fonction de son orientation d'accéder à des longueurs d'ondes allant de 1,05 à 3,15 Å. Contrairement au diffractomètre D20, le détecteur n'est pas fixe : un diagramme de diffraction complet est obtenu après environ 25 pas de  $0,05^\circ 2\theta$ . Etant donné que les 128 détecteurs sont espacés à des intervalles de  $1,25^\circ$ , les mesures prennent en général plusieurs dizaines de minutes et sont répétées pour améliorer la statistique de comptage. Cette configuration permet ainsi d'avoir une excellente résolution de l'ordre de  $\Delta d/d = 5 \times 10^{-4}$  pour la longueur d'onde  $\lambda = 1,594 \text{ Å}$  qui donne le meilleur flux.

Grâce à cette configuration, en mode haute résolution, on obtient la fonction de résolution instrumentale donnée dans la Figure 2-10 avec une largeur à mi-hauteur minimum de  $0,2939^\circ 2\theta$  à  $84^\circ 2\theta$ . La comparaison avec la fonction instrumentale de D20 montre que le diffractomètre D2B a une meilleure résolution que D20 jusqu'à  $\sin \theta / \lambda$  égal à  $0,5 \text{ Å}^{-1}$ .



**Figure 2-10. Comparaison des fonctions de résolution d'un diffractomètre RX de laboratoire D8 Advance ( $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ ), du diffractomètre D20 ( $\lambda = 1,36 \text{ \AA}$ ) et du diffractomètre D2B ( $\lambda = 1,59 \text{ \AA}$ ) pour la configuration énoncée dans le texte.**



a)

b)

**Figure 2-11. a) Disposition instrumentale du diffractomètre D2B – b) Détecteur de D2B.**

### 3.1.3. Mesures en temps de vol

Dans le cas de la diffraction des neutrons, la méthode du temps de vol (TOF pour *Time-Of-Flight*) est une méthode qui utilise la totalité du faisceau polychromatique de neutrons. On utilise alors un chopper, disque absorbant en rotation contenant une ou plusieurs ouverture(s) fine(s), afin de ne laisser passer les neutrons que pendant un certain laps de temps. En ce qui concerne la loi de Bragg, contrairement aux mesures à longueur d'onde constante où  $\theta$  varie, ici  $\lambda$  varie et  $\theta$  reste fixe. Les neutrons possédant une masse  $m$ , leur longueur d'onde  $\lambda$  est donc directement reliée à leur vitesse  $v$  par la relation de de Broglie :

$$\lambda = \frac{h}{mv}$$

A l'énergie à laquelle les neutrons sont utilisés dans les expériences de diffraction, ils vont parcourir plusieurs mètres en une milliseconde. C'est grâce à l'amélioration de l'électronique de mesure de ces dernières décennies que des temps très courts peuvent être mesurés avec une très grande précision. Ainsi, en chronométrant un neutron sur un trajet de longueur fixe et connue, entre le chopper et le détecteur (le temps de vol noté  $t$ ), sa vitesse et par conséquent sa longueur d'onde (donc son énergie) peut être mesurée. En combinant cette relation entre la longueur d'onde et le temps de vol avec la loi de Bragg on obtient l'équation :

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{ht}{mL} = 2d \sin \theta$$

$$\Leftrightarrow t = \frac{mL}{h} 2d \sin \theta$$

Où  $L$  est la distance entre le chopper et le détecteur,  $h$  la constante de Planck et  $m$  la masse du neutron.

En Europe, la source à spallation de neutrons la plus intense se trouve à ISIS au laboratoire Rutherford Appleton (RAL) près d'Oxford, Angleterre. Le principe de fonctionnement de cette source à spallation est schématiquement résumé dans la Figure 2-12 a). Ici, la réaction de spallation se fait par bombardement par des protons de haute énergie d'une cible de tungstène de la taille d'une brique.

Comme pour la diffraction à longueur d'onde constante, les diffractomètres TOF peuvent être optimisés en termes de résolution, en termes d'intensité ou bien un compromis est possible. La compréhension des facteurs qui influent sur la résolution des pics est donc importante. L'incertitude relative à la distance interréticulaire  $d$ ,  $\Delta d/d$ , est déterminée à partir de l'équation suivante :

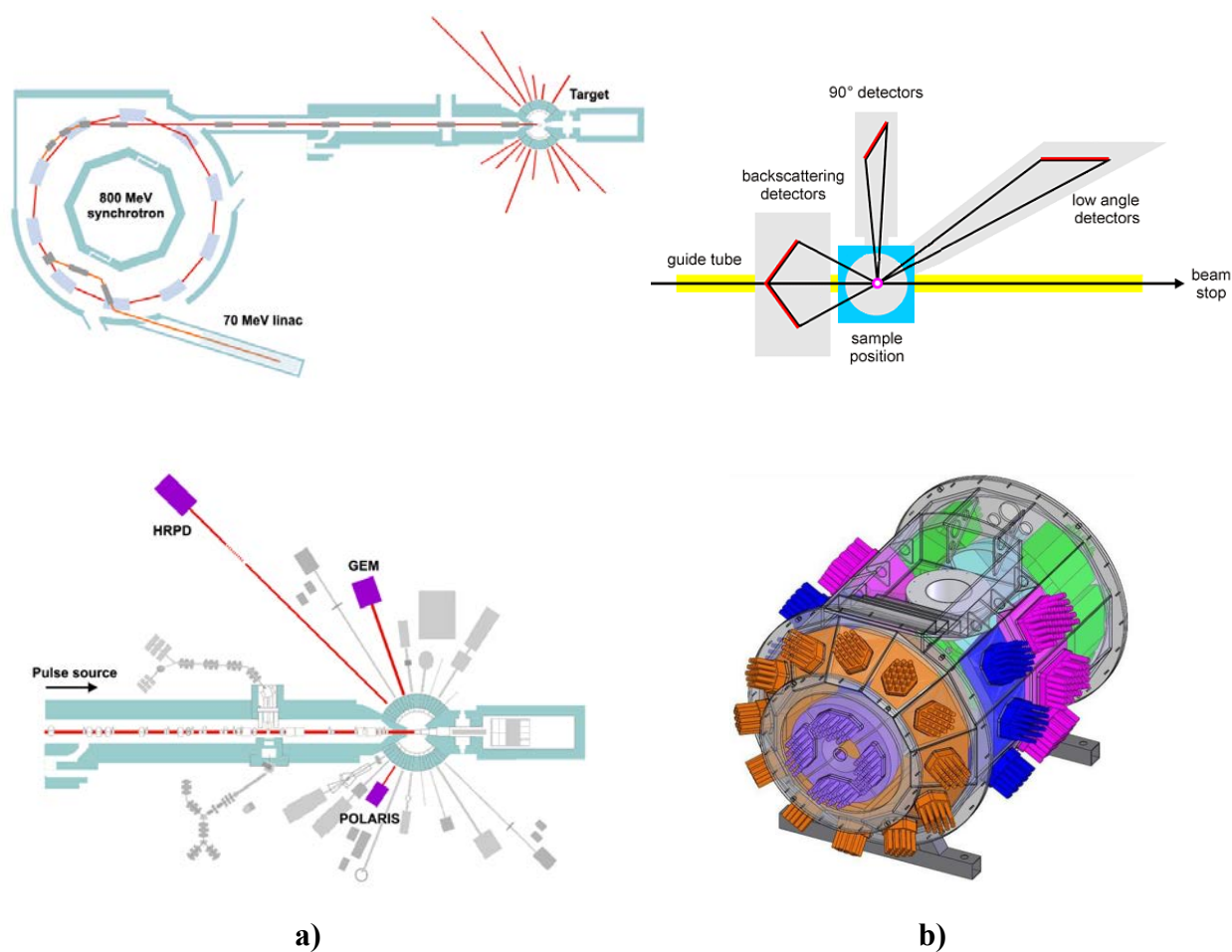
$$\left(\frac{\Delta d}{d}\right)^2 = \left(\frac{\Delta t}{t}\right)^2 + \left(\frac{\Delta L}{L}\right)^2 + (\cos \theta \Delta \theta)^2$$

Où  $\Delta t$ ,  $\Delta L$  et  $\Delta \theta$  sont les incertitudes sur le temps de vol, la longueur du trajet et l'angle de diffraction respectivement.

De l'équation ci-dessus on peut déduire qu'une bonne résolution peut être obtenue en utilisant un long trajet de vol (diminution de  $\Delta t/t$  et  $\Delta L/L$ ) et/ou en positionnant les détecteurs à des angles de diffraction élevés (diminution de  $\cos \theta \Delta \theta$ ). Les diffractomètres utilisant la méthode du temps de vol disposent en général de plusieurs rangées de détecteurs placées à différents angles de diffraction  $2\theta$ , comme montré dans la Figure 2-12 b), afin de mesurer simultanément plusieurs diffractogrammes en dispersion d'énergie avec des résolutions différentes. La chambre de détection du diffractomètre POLARIS est constituée d'un réservoir en acier inoxydable d'environ 20000 litres maintenu sous vide. Sur la Figure 2-12 b) les détecteurs de neutrons aux bas et très bas angles sont en violet, orange et bleu (rangées de détecteurs N° 1, 2 et 3) ; le détecteur à  $90^\circ$  est en rose (rangée de détecteurs N° 4) ; et les détecteurs de neutrons rétrodiffusés (angles élevés) sont en vert et cyan (rangées de détecteur : 5 et 6). Les caractéristiques des différents détecteurs sont listées dans le Tableau 2-2. A l'instar du monochromateur qui permet en dispersion angulaire d'optimiser la résolution sur une gamme de  $2\theta$  donnée, ici c'est la multitude de rangées de détecteurs qui permet d'avoir accès à différentes résolution sur différentes gammes en  $2\theta$  complémentaires.

**Tableau 2-2. Résumé des caractéristiques des différents détecteurs sur le diffractomètre POLARIS.**

Détecteur	N° de la rangée de détecteurs	Gamme en $2\theta$ (°)	Résolution ( $\Delta d/d$ )	$d_{\max}$ (Å)
Très bas angles	1	6 – 14	$> 2,7 \times 10^{-2}$	19,6
Bas angles	2	19 – 34	$1,2 - 1,9 \times 10^{-2}$	8,7
	3	40 – 67	$0,85 \times 10^{-2}$	7,0
90 °	4	75 – 113	$0,51 \times 10^{-2}$	3,2
Rétrodiffusion	5	135 – 143	$0,30 \times 10^{-2}$	2,7
	6	146 – 168	$0,30 \times 10^{-2}$	2,7

**Figure 2-12. a) Vue schématique du principe de fonctionnement de la source de neutrons à spallation à ISIS - b) Configuration du diffractomètre POLARIS pour des mesures TOF.**



## 3.2. Diffraction des rayons X synchrotron

### 3.2.1. Le rayonnement synchrotron

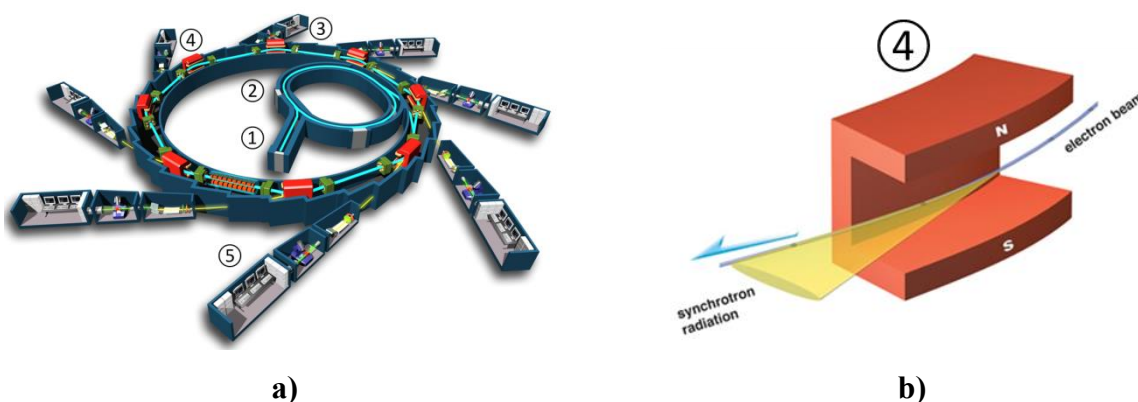
Le rayonnement synchrotron est un rayonnement électromagnétique émis par une particule relativiste chargée qui subit une accélération ou une décélération. Cette accélération ou décélération est produite par un champ magnétique *via* la force de Lorentz. En pratique, des paquets d'électrons (*bunches*) tournant dans un anneau de stockage à une vitesse proche de celle de la lumière vont être déviés de leur trajectoire produisant une émission de photons dite relativiste. Dans le cas d'une émission relativiste, l'émission de lumière synchrotron se fait tangentiellement au faisceau d'électrons, dans le plan orbital des électrons ce qui rend l'émission particulièrement intense et focalisée (ou brillante) contrairement au cas non relativiste où l'émission se fait de manière isotrope.

Par exemple, dans le cas du synchrotron français SOLEIL (Figure 2-13 a), un paquet d'électrons est d'abord accéléré dans un accélérateur linéaire de 16 m de long : le LINAC ①. Les électrons atteignent la vitesse de la lumière et un premier niveau d'énergie : 100 MeV. Après cette première accélération, le faisceau d'électrons est dirigé vers un deuxième accélérateur circulaire appelé BOOSTER qui porte leur énergie à la valeur de fonctionnement de SOLEIL soit 2,75 GeV ②. A ce niveau d'énergie, les électrons sont injectés dans l'anneau de stockage de 354 mètres de circonférence ③ dans lequel règne un vide poussé pour maintenir relativement longtemps les électrons à cette énergie. Cependant, pour compenser les collisions qui se produisent entre les électrons et les molécules résiduelles d'air, des cavités accélératrices sont utilisées pour redonner aux électrons leur énergie nominale.

Dans l'anneau de stockage, des dispositifs magnétiques : les dipôles (aimants de courbure), les éléments d'insertion (onduleurs ou *wigglers* : succession d'aimants alternés) dévient la trajectoire des électrons ou les font osciller ④. Dans le cas de l'aimant de courbure (Figure 2-13 b), les électrons relativistes subissent une accélération, due à la force de Lorentz, qui se traduit par un rayonnement dit synchrotron qui compense cette accélération. Les onduleurs ou les *wigglers* sont composés de plusieurs aimants successifs qui courbent le faisceau d'électrons alternativement tout en maintenant le faisceau en moyenne en ligne droite. Ces dispositifs ont l'avantage d'augmenter la puissance rayonnée grâce à l'addition de toutes les émissions résultant des courbures successives

du faisceau d'électrons. La différence principale entre un *wiggler* et un onduleur réside dans l'amplitude des oscillations subies par le faisceau : pour l'onduleur les oscillations sont de faibles amplitudes alors que pour les *wigglers* elles sont d'amplitudes importantes. L'amplitude de ces oscillations agit sur le spectre d'émission des dispositifs magnétiques, il sera blanc pour des amplitudes importantes et constitué de bandes étroites pour des amplitudes plus faibles.

Le rayonnement synchrotron (de l'IR aux RX durs) issu de l'émission relativiste est ensuite dirigé vers les stations expérimentales ⑤.

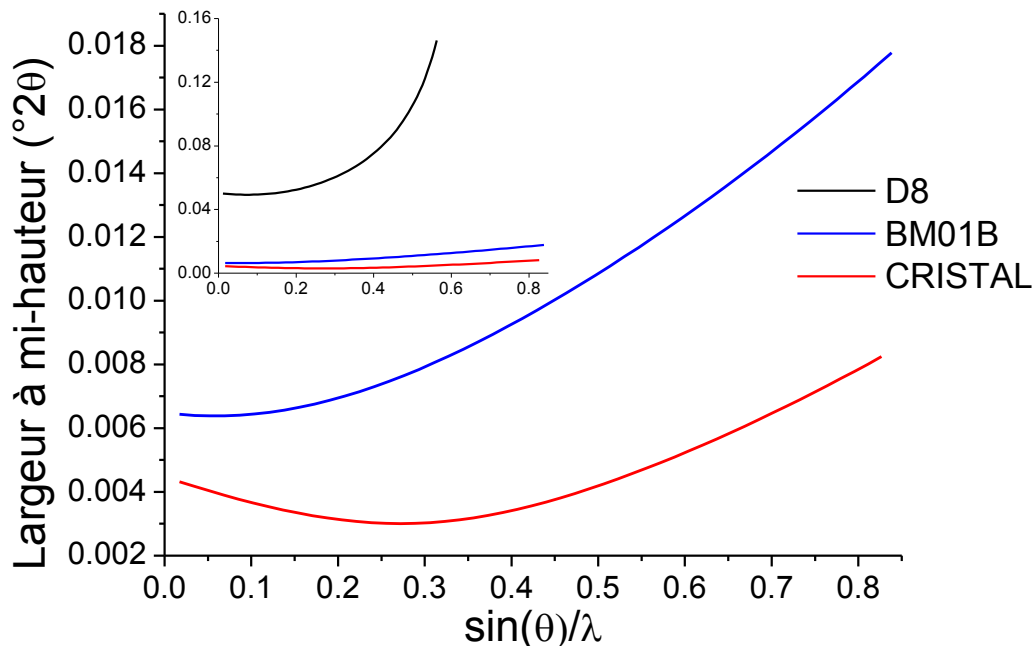


**Figure 2-13. a) Schéma du synchrotron SOLEIL – b) Principe de fonctionnement d'un aimant de courbure.**

Ces photons sont utilisables par exemple pour faire de la DRX et de la caractérisation structurale. La lumière synchrotron possède des caractéristiques exceptionnelles par comparaison aux sources de rayons X disponibles en laboratoire : son spectre d'émission s'étend de l'infrarouge aux rayons X avec une brillance exceptionnelle, une divergence verticale naturellement très faible, le rayonnement est stable, pulsé, et avec une forte cohérence spatiale et temporelle.

Durant cette thèse deux expériences différentes ont été menées au synchrotron SOLEIL sur le diffractomètre CRISTAL et à l'ESRF sur le diffractomètre BM01B avec des longueurs d'ondes de 0,5113 Å et 0,5042 Å respectivement. A titre de comparaison les fonctions de résolution instrumentales dans cette configuration, obtenues à partir d'un standard de LaB<sub>6</sub>, sont données dans la Figure 2-13 avec une largeur à mi-hauteur minimum de 0,0030 °2θ à 16 °2θ pour CRISTAL et

de  $0,0064^\circ 2\theta$  à  $3^\circ 2\theta$  pour BM01B pour des longueurs d'ondes quasi identiques. Dans le cas d'expérience au synchrotron dans ce type de configuration, la contribution instrumentale est un ordre de grandeur inférieure comparée à un diffractomètre de laboratoire.



**Figure 2-14.** Comparaison des fonctions de résolution du diffractomètre CRISTAL à SOLEIL ( $\lambda = 0,5113 \text{ \AA}$ ) et du diffractomètre BM10B à l'ESRF ( $\lambda = 0,5042 \text{ \AA}$ ) avec les configurations énoncées dans le texte. La comparaison avec un diffractomètre D8 Advance ( $\lambda = 1,56 \text{ \AA}$ ) est donnée dans l'insert.

## 4. Méthodes d'analyses des données

### 4.1. Affinement de Rietveld

A partir d'un diffractogramme il est en principe possible d'extraire :

- De la position des pics :
  - Par analyse qualitative : identification de phases cristallines par comparaison avec des diffractogrammes connus.
  - Indexation et détermination du groupe d'espace.
- De la position et de l'aire des pics :
  - Par analyse quantitative : phase cristallisées vs phases amorphes.
  - Etude de transitions de phases en fonction de la température, pression, etc...
- De la position et de l'intensité des pics :
  - Analyse structurale : structures cristallines (et magnétiques dans le cas de la diffraction des neutrons).
- De l'élargissement des pics :
  - Analyse microstructurale : taille et forme des cristallites, microdéformations réticulaires.

L'affinement de Rietveld est une méthode d'analyse à partir de données de diffraction des rayons X ou des neutrons sur poudre qui fut développée dans les années 60-70 par le néerlandais Hugo Rietveld. Cette méthode consiste à modéliser un diffractogramme à partir d'un modèle cristallographique et d'un modèle de profil, puis d'ajuster les paramètres de ce modèle afin que le diffractogramme simulé soit le plus proche possible du diffractogramme mesuré.

#### 4.1.1. Les intensités intégrées

L'intensité d'un pic de diffraction est proportionnelle au carré du module du facteur de structure. Dans le cas de la diffraction des rayons X, le facteur de structure est défini ainsi :

$$F(\vec{K}) = \sum_{j=1}^n f_j \cdot e^{-B_j(\vec{K})} \cdot e^{(i2\pi\vec{K}\cdot\vec{r}_j)}$$

Dans le cas de la diffraction des neutrons, le facteur de structure prend la forme :

$$F(\vec{K}) = \sum_{j=1}^n b_j \cdot e^{-B_j(\vec{K})} \cdot e^{(i2\pi\vec{K} \cdot \vec{r}_j)}$$

Où  $\vec{K}$  est le vecteur de diffusion,  $\vec{r}_j$  le vecteur de position de l'atome  $j$  et  $B_j$  son facteur de Debye-Waller (ou paramètre de déplacement atomique, ADP). La différence majeure entre la diffraction des neutrons et des rayons X réside dans les facteurs  $f_j$  et  $b_j$ .

Pour les rayons X,  $f_j$  le facteur de diffusion atomique donnée pour un atome  $j$  est donnée par :

$$f_j = f_0(\theta) + f'_j(\lambda, \theta) + if''_j(\theta)$$

Où  $f'_j$  et  $f''_j$  sont les facteurs de diffusion anomaux. La diffusion anormale, qui dépend de  $\lambda$ , se produit lorsque les particules incidentes sont alors absorbées excitant ainsi l'atome. Dans le cas d'expériences de diffusion anormale, en choisissant judicieusement la longueur d'onde on peut se placer au seuil d'absorption d'un atome d'espèce chimique donnée pour renforcer le contraste entre deux éléments chimiques avec un numéro atomique  $Z$  proche. Dans le cas des neutrons, leur énergie est inférieure à l'énergie nécessaire pour exciter le noyau c'est pour cette raison qu'on n'observe pas de diffusion anormale pour les neutrons (dans la gamme d'énergie usuelle).

Dans le cas des neutrons,  $b_j$  la longueur de diffusion cohérente est en général un nombre complexe ( $b_j = b'_j + ib''_j$ ) non calculable qui dépend de la nature de l'atome. La partie réelle  $b'_j$  peut être positive ou négative selon que l'interaction neutron-noyau, décrite par un pseudo-potentiel de Fermi, neutron-noyau est attractive ou répulsive. La partie imaginaire  $b''_j$  décrit la variation en phase de la longueur de diffusion due à l'absorption de neutrons et représente la probabilité que le neutron soit absorbé par le noyau.

Une des propriétés intéressantes des neutrons tient à la variation de la longueur de diffusion cohérente entre éléments adjacents du tableau périodique, qui contraste avec la dépendance régulière des facteurs de diffusion des rayons X avec le numéro atomique. Les rayons X sont diffusés par le nuage électronique de l'atome et l'amplitude de la diffusion des rayons X augmente avec le numéro atomique  $Z$ . En conséquence, les rayons X ne permettent pas bien la détection des éléments légers tels que l'hydrogène et il y a très peu de contraste entre des éléments voisins dans

le tableau périodique (sauf dans le cas de la diffusion anormale) alors que les neutrons permettent cette distinction.

#### 4.1.2. Profil des pics de diffraction pour les mesures à longueur d'onde constante

Le profil expérimental d'un pic de diffraction  $h(x)$  est donné par le produit de convolution d'une fonction instrumentale  $f(x)$  et du profil lié à la microstructure de l'échantillon  $g(x)$ .

$$h(x) = g(x) * f(x)$$

##### i. Contribution instrumentale

La fonction de résolution instrumentale qui régit la dépendance angulaire de la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction en tenant compte uniquement du dispositif instrumental est souvent décrite par la fonction de résolution de Caglioti :

$$H^2 = U \cdot \tan^2 \theta + V \cdot \tan \theta + W$$

Où  $H$  est la largeur du pic à mi-hauteur. Les profils de raies sont en général modélisés par un mélange de fonctions Lorentzienne et Gaussienne afin de mieux décrire les profils expérimentaux. C'est le cas de la fonction de Voigt normalisée définie par le produit de convolution d'une Lorentzienne et d'une gaussienne. La fonction de Voigt peut être approximée par la fonction appelée pseudo-Voigt qui représente la moyenne pondérée d'une gaussienne et d'une Lorentzienne, soit :

$$\Omega(2\theta) = \eta L(2\theta, H) + (1 - \eta)G(2\theta, H)$$

##### ii. Contribution de l'échantillon

Deux sources intrinsèques à l'échantillon peuvent être à l'origine de l'élargissement des raies : la taille des cristallites et les micro-contraintes. L'élargissement des raies de diffraction résulte de la taille finie des domaines diffractant de manière cohérente à l'intérieur des grains. Pour de petites cristallites, le réseau ne peut plus être supposé infini et les raies de diffraction s'élargissent. L'élargissement lié à la taille des cristallites s'exprime à partir de la formule de Scherrer qui lie la largeur intégrale  $\beta$  (largeur en  $^\circ 2\theta$  du rectangle d'aire équivalent au pic de diffraction) à la taille  $D$  des domaines diffractants selon :

$$\beta = \frac{\lambda}{D \cos \theta}$$

Les microcontraintes sont des variations locales des paramètres de mailles qui engendrent des déviations locales des distances interréticulaires. Lors d'une collecte de diffraction sur poudres ce phénomène est moyenné sur l'ensemble de l'échantillon induisant un élargissement des pics de diffraction. Cet élargissement étant lié aux déviations locales des distances interréticulaires, il est d'autant plus important que le pics de diffraction sont situés loin en  $2\theta$ .

$$\Delta 2\theta = 2\varepsilon \tan \theta$$

Où  $\varepsilon$  représente la déformation du réseau cristallin qui peut avoir différentes origines physiques telles que les fautes d'empilement, les dislocations ou les domaines d'antiphases. Dans le cas des oxydes complexes, la présence de ceux cations différents sur le même site cristallographique et/ou la présence de lacunes en oxygène peut déformer localement la maille cristallographique. Ces défauts locaux vont se retrouver moyennés sur l'ensemble du diffractogramme et donnent lieu à un élargissement des pics de diffraction.

#### 4.1.3. Profil des pics de diffraction pour les mesures TOF

La fonction de profil qui est utilisée pour modéliser les réflexions observées sur des données TOF est une convolution d'une fonction pseudo-Voigt avec deux fonctions exponentielles :

$$\Omega(t) = pV(t) * E(t)$$

La fonction pseudo-Voigt  $pV(t)$  modélise l'effet de la contribution instrumentale sur la largeur des pics ainsi que les effets microstructuraux. La fonction exponentielle modélise les effets de la production de neutrons dépendante de l'installation.

La fonction pseudo-Voigt est une combinaison linéaire de fonctions Gaussienne et Lorentzienne dont la largeur à mi-hauteur est définie en fonction de  $d$  dans l'espace réciproque comme suit :

Pour la partie Gaussienne :

$$\sigma_G = \sigma_0^2 + \sigma_1^2 d^2 + \sigma_2^2 d^4$$

Pour la partie Lorentzienne:

$$\gamma_L = \gamma_0 + \gamma_1 d + \gamma_2 d^2$$

Afin de modéliser la contribution microstructurale de l'échantillon au diffractogramme, il est possible d'ajouter des termes correcteurs aux équations précédentes de telle sorte que :

$$\begin{aligned}\sigma_G &= \sigma_0^2 + (\sigma_1^2 + DST(1 - \varepsilon)^2)d^2 + (\sigma_2^2 + Gsize)d^4 \\ \gamma_L &= \gamma_0 + (\gamma_1 + \varepsilon\sqrt{8 \ln DST})d + (\gamma_2 + Fsize)d^2\end{aligned}$$

Où *Gsize* est un paramètre d'effet de taille Gaussien, *DST* est une contribution anisotrope de microcontraintes,  $\varepsilon$  est la fraction Lorentzienne de la contribution des microcontraintes et *Fsize* est une contribution anisotrope d'effet de taille.

#### 4.1.4. Affinement des données de diffraction

Il existe essentiellement deux procédures pour ajuster le diagramme de diffraction mesuré et celui calculé : l'affinement de Le Bail et l'affinement de Rietveld.

Dans l'affinement de Le Bail, le profil et la position des pics de diffraction sont analysés sans référence à un modèle structural (mais possiblement référence à un modèle microstructural). Ceci permet d'obtenir dans un premier temps les paramètres de maille du composé, la vérification de la symétrie proposée, le décalage d'origine, la fonction de profil qui décrit au mieux le profil des pics de diffraction (donc un modèle microstructural), l'intensité du bruit de fond. Cette procédure constitue une première étape avant de mener un affinement structural.

Pendant un affinement de Rietveld, la procédure d'affinement minimise par la méthode des moindres carrées, la fonction :

$$M = \sum_i w_i (y_i^{obs} - y_i^{calc})^2$$

Où  $y_i^{obs}$  est le nombre de coups observés au pas  $i$ ,  $w_i$  est le poids affecté à  $y_i^{obs}$ .  $y_i^{calc}$  quant à lui est le nombre de coups calculés au pas  $i$  en tenant compte des paramètres structuraux de la maille grâce notamment, entre autres, aux facteurs de structure calculés.



La minimisation de  $M$  sur l'ensemble du diffractogramme permet d'obtenir les positions des atomes dans la maille, les paramètres de déplacement atomiques ainsi que le taux d'occupation des atomes sur les différents sites cristallographiques. Les résultats issus de la minimisation sont contrôlés par les facteurs d'accord de profil et de structure qui permettent d'estimer la qualité de l'affinement :

- Le facteur d'accord de profil

$$R_p = 100 \cdot \frac{\sum_{i=1}^n |y_i^{obs} - y_i^{calc}|}{\sum_{i=1}^n y_i^{obs}}$$

- Le facteur d'accord de profil pondéré

$$R_{wp} = 100 \cdot \left| \frac{\sum_{i=1}^n w_i |y_i^{obs} - y_i^{calc}|^2}{\sum_{i=1}^n w_i |y_i^{obs}|^2} \right|^{1/2}$$

- Le facteur d'accord de profil attendu

$$R_{exp} = 100 \cdot \left| \frac{N - P + C}{\sum_{i=1}^n w_i |y_i^{obs}|^2} \right|^{1/2}$$

N : nombre de points dans le diagramme

P : nombre de paramètres affinés

C : nombre de contraintes entre les paramètres affinés

- Qualité de l'ajustement (GOF pour *Goodness-Of-Fit*)

$$\chi^2 = \left( \frac{R_{wp}}{R_{exp}} \right)^2$$

- Le facteur de structure de Bragg

$$R_{Bragg} = 100 \cdot \frac{\sum_{i=1}^n |I_i^{obs} - I_i^{calc}|}{\sum_{i=1}^n I_i^{obs}}$$

- Le facteur de structure

$$R_F = 100 \cdot \frac{\sum_{i=1}^n |F_i^{obs} - F_i^{calc}|}{\sum_{i=1}^n F_i^{obs}}$$

## 4.2. Méthode d'entropie maximale

La Méthode d'entropie maximale ou MEM est une méthode générale qui permet de représenter une connaissance imparfaite d'un phénomène par une loi de probabilité. En identifiant les contraintes auxquelles ce phénomène doit répondre, la loi de probabilité pourra être modélisée de telle sorte que sa distribution répondant à ces contraintes ait la plus grande entropie au sens de Shannon. L'entropie de Shannon est une fonction mathématique qui correspond à la quantité d'informations contenue ou délivrée par une source. Autrement dit, plus un évènement sera rare, plus le gain d'information obtenu par sa réalisation est grand.

Cette méthode de calcul a été utilisée depuis les années 1990 en cristallographie [8] et permet de reconstituer les densités électroniques (pour des données rayons X) ou nucléaires (pour des données neutrons) au sein d'une maille cristalline avec comme unique contrainte les facteurs de structures extrait de l'affinement de Rietveld (dans le cas de la diffraction sur poudre qui nous intéresse). L'avantage considérable auquel donne accès la MEM est que les densités obtenues ne sont pas associées à des paramètres atomiques, par exemple ceux de déplacements atomiques (usuellement des ellipsoïdes) mais avec la distribution de la densité de diffusion la plus probable indépendamment du modèle utilisé (en dépit de la connaissance préalable des phases des facteurs de structure, forcément calculées) ; la symétrie du groupe d'espace utilisé doit cependant être respectée.

Le principe de cette méthode est le suivant :

La maille cristalline est divisée en pixels avec  $N_i$  pixels le long de l'axe  $i$ . Soient  $N$  le nombre total de pixels,  $N=N_a \times N_b \times N_c$ ,  $\rho_k$  la densité normalisée associée à la position  $r_k$  dans l'espace 3D,  $\rho_k^*$  la densité associée à la position  $r_k$  et  $\tau_k$  la densité normalisée associée à la position  $r_k$  de la densité de référence sur la grille.

L'entropie de Shannon totale du système s'écrit :

$$S = - \sum_{k=1}^N \rho_k \ln \left( \frac{\rho_k}{\tau_k} \right) \quad (1)$$

Avec :

$$\rho_k = \frac{\rho_k^*}{\sum_{k=1}^N \rho_k^*} \quad (2)$$

Ensuite l'entropie est maximisée sous couvert de trois contraintes :

- i. Pour chaque pixel la densité doit être positive :

$$\rho_k > 0 \quad (4)$$

- ii. Les densités doivent être normalisées :

$$C_N = \sum_{k=1}^N \rho_k = 1 \quad (5)$$

- iii. Les facteurs de structure calculés à partir de la densité d'essai doivent être en accord avec les données de diffraction.

$$C_F = \sum_{j=1}^{M_F} \left( \frac{|F_C(h_j) - F_O(h_j)|}{\sigma_j} \right)^2 = M_F \quad (6)$$

Avec  $M_F$  le nombre total de réflexion  $h_j$  de phase connue,  $F_O(h_j)$  le facteur de structure observé (avec une erreur  $\sigma_j$ ) provenant des données de diffraction et  $F_C(h_j)$  le facteur de structure théoriques calculé par transformée de Fourier discrète de la densité d'essai  $\rho_k$ .

L'équation (6) fonctionne bien lorsque les réflexions sont bien séparées et que leurs intensités peuvent être extraites indépendamment : c'est une contrainte de type  $F$ . Dans le cas d'un recouvrement trop important des pics de diffraction, on peut utiliser une contrainte de type  $G$  qui permet d'extraire la somme des intensités intégrées d'un groupe (ou cluster) de réflexions. L'équation (6) devient donc :

$$C_G = \sum_{j=1}^{M_G} \left( \frac{|G_C(h_j) - G_O(h_j)|}{\sigma_j} \right)^2 = M_G \quad (7)$$

Avec

$$G_C^2(h_j) = \frac{\sum_{i=1}^{L_j} m_i |F_C(h_i)|^2}{\sum_{i=1}^{L_j} m_i}$$

Où  $M_G$  est le nombre de clusters de réflexions,  $G_C(h_j)$  est la somme des intensités intégrées des réflexions groupées,  $L_j$  est le nombre de réflexion dans le cluster  $j$  et  $m_i$  est la multiplicité de la réflexion  $i$ .

Dans le cas des rayons X, pour un composé ayant  $T$  électrons dans la maille,  $F_C(h_j)$  est donné par :

$$F_C(h_j) = T \sum_{k=1}^N \rho_k \exp(2\pi i h_j r_k) \quad (7.1)$$

Dans le cas de la diffraction de neutrons, pour un composé qui peut comporter des éléments avec des longueurs de diffusion cohérentes positives et négatives,  $F_C(h_j)$  est donné par :

$$F_C(h_j) = \sum_{k=1}^N (\rho_k^+ + \rho_k^-) \exp(2\pi i h_j r_k) \quad (7.2)$$

Avec

$$\begin{aligned} \rho_k^+ &= T^+ \rho_k \\ \rho_k^- &= T^- \rho_k \end{aligned}$$

Ici, le nombre d'atome de la maille est multiplié par la longueur de diffusion cohérente de l'atome correspondant. Les valeurs résultantes positives et/ou négatives sont sommées pour donner respectivement  $T^+$  et  $T^-$ .

Le facteur de structure calculé  $F_C(h_j)$  est calculé pour chaque réflexion  $h_j$  et pour chaque pixel associé à la position  $r_k$ .

En mathématiques, la méthode des multiplicateurs de Lagrange permet de trouver les points stationnaires d'une fonction dérivable d'une ou plusieurs variables, sous contraintes. Cette méthode s'avère être adaptée à la maximisation de l'entropie. Soient  $\lambda$  le multiplicateur de Lagrange pour

$C_F$  et  $\mu$  celui pour  $C_N$ . Ici, on souhaite trouver le maximum de la quantité  $S$  en respectant les contraintes de type  $f(x) = 0$  (équations (5) et (6)), donc on définit la quantité  $Q$  telle que :

$$Q(\rho_k, \lambda, \mu) = S - \lambda \left( \frac{C_F + C_G}{M_F + M_G} - 1 \right) - \mu(C_N - 1) \quad (8)$$

On cherche à maximiser la quantité  $S$  donc il en va de même pour la quantité  $Q$ , en annulant les dérivées partielles de  $Q$  par rapport à toutes ses variables on obtient :

$$\begin{aligned} \frac{\partial Q}{\partial \rho_k} &= 0 \\ \frac{\partial Q}{\partial \lambda} &= 0 \\ \frac{\partial Q}{\partial \mu} &= 0 \end{aligned}$$

En dérivant ces équations on obtient :

$$\rho_k = \frac{\tau_k}{Z} \exp \left( -\lambda \cdot \frac{\partial C}{\partial \rho_k} \right) \quad (9)$$

Avec

$$Z = \sum_{k=1}^N \tau_k \exp \left( -\lambda \cdot \frac{\partial C}{\partial \tau_k} \right) \quad (10)$$

Et

$$C = \frac{C_F + C_G}{2(M_F + M_G)} \quad (11)$$

Au maximum de  $Q$ ,  $C = 0$  et les  $\rho_k$  doivent satisfaire  $N$  équations non-linéaires ce qui fait que l'équation (9) ne peut pas être résolue analytiquement ( $\rho_k$  dépend à la fois de  $\tau_k$  et de  $\partial C / \partial \rho_k$ ). Kumazama *et al.*[9] ont introduit l'approximation d'ordre 0 pour un pixel unique où  $C$  est développé au voisinage de zéro sous la forme d'une série de Taylor. Cette approximation est équivalente, en négligeant les termes d'ordre supérieur ou égal à un, au remplacement de  $\partial C / \partial \rho_k$  dans l'équation (9) par  $\partial C / \partial \tau_k$ , ce qui donne l'équation linéaire :

$$\rho_k = \frac{\tau_k}{Z} \exp \left( -\lambda \cdot \frac{\partial C}{\partial \tau_k} \right) \quad (12)$$

Cette équation possède une solution analytique et peut être résolue de proche en proche par itérations car la densité  $\rho_k$  ne dépend plus que de la densité de référence. En partant d'une densité uniforme par exemple on peut calculer une densité  $\rho_k$  en choisissant arbitrairement une valeur de  $\lambda$ . Ensuite cette densité calculée devient la densité de référence, on obtient l'équation :

$$\rho_k^{(n+1)} = \frac{\rho_k^{(n)}}{Z} \exp \left( -\lambda \cdot \frac{\partial C}{\partial \rho_k^{(n)}} \right)$$

Le paramètre  $\chi$  est utilisé comme critère de convergence vis-à-vis des données de diffraction et est défini tel que  $\chi^2 - 1 = 0$ .

$$\chi^2 = \frac{1}{M_F} \sum_{j=1}^{M_F} \left( \frac{|F_C(h_j) - F_O(h_j)|}{\sigma_j} \right)^2$$

Les définitions des contraintes données dans l'équation (4) et (5) ne peuvent pas être utilisées directement comme critère de convergence, car elles ne contiennent pas les informations sur les phases des facteurs de structure. Par conséquence, la contrainte de type  $F$  est employée car cette valeur dépend à la fois des amplitudes et des phases des  $F_C(h_j)$  et des  $F_O(h_j)$ .

$$C_F = -1 + \frac{1}{M_F} \sum_{j=1}^{M_F} \left( \frac{|F_C(h_j) - F_O(h_j)|}{\sigma_j} \right)^2 \quad (13)$$

Après convergence de la MEM,  $C_F$  est minimale si tous les facteurs de structures calculés sont égaux aux facteurs de structure calculés, dans ce cas  $C_F = \chi^2 - 1$ . L'utilisation de la statistique de  $\chi^2$  est basée sur l'hypothèse que les  $\sigma_j$  sur les  $|F_O(h_j)|$  sont distribuées de manière aléatoire avec une distribution Gaussienne :

$$\frac{\Delta F_C(h_j)}{\sigma_j} = \frac{|F_C(h_j) - F_O(h_j)|}{\sigma_j} = \varepsilon_{Gauss}$$

Comme la densité d'électron (ou nucléaire) résultante  $\rho_k^C$  est la meilleure estimation de la densité réelle, les facteurs de structure calculé correspondant  $F_C(h_j)$  devrait être la meilleure estimation

des facteurs de structure réels et la distribution des résidus normalisés devrait également avoir une distribution Gaussienne. Afin de juger de la pertinence de la densité résultante  $\rho_k^C$  l'histogramme des résidus normalisés  $\Delta F_C(h_j)/\sigma_j$  est visualisé et doit être une distribution gaussienne de largeur standard. Si cette distribution ne correspond pas à la distribution gaussienne attendue, les résultats issus de la MEM seront erronés.

Pour utiliser la MEM, il existe en fonction du programme utilisé différents paramètres à optimiser. Dans le cas de PRIMA [10], l'erreur  $\sigma_j$  sur les  $|F_O(h_j)|$  est estimée à partir des  $|F_O(h_j)|$ , de l'intensité observée intégrée  $I_O(h_j)$ , du facteur d'échelle  $s$ , de sa déviation standard  $\sigma(s)$  et d'un paramètre  $E$ , selon la relation :

$$\sigma_j = \frac{F_O(h_j)}{2} \left[ \frac{1}{E} \left( \frac{\sigma(I_O(h_j))}{I_O(h_j)} \right)^2 + \left( \frac{\sigma(s)}{s} \right)^2 \right]^{1/2}$$

Le paramètre  $E$  est généralement déterminé de façon à donner des valeurs raisonnables de  $\sigma_j$  et un nombre minimale d'itération pour la MEM. En tenant compte de ces deux critères,  $E$  doit en plus être ajusté de manière à ce que la densité résultante ait un sens physique et que l'histogramme des résidus normalisés soit une distribution gaussienne.

Dans le cas de BayMEM [11], la pondération statistique des facteurs de structure peut être utilisée pour optimiser les résidus normalisés. Parfois, alors que la plupart des réflexions sont bien ajustées, les raies les plus intenses ont une grande valeur  $\Delta F_C(h_j)/\sigma_j$  ce qui mène à des écarts importants à la gaussienne des résidus normalisés. Pour pallier à ce problème, une pondération statistique est effectuée sur les facteurs de structure définie telle que :

$$w_j = \frac{1}{|h_j|^n} \text{ ou } w_j = |F_O(h_j)|^n \quad 2 \leq n \leq 5$$

Mais ce type de pondération est dépourvu de tout fondement théorique, et le choix de la meilleure pondération est très dépendante des données de diffraction.

Il a été montré que l'utilisation de la contrainte  $C_F$  seule est insuffisante pour limiter la distribution des résidus résultants à la forme gaussienne prévu [12]. C'est pourquoi il a été proposé d'utiliser

des contraintes qui sont basées sur l'utilisation des moments centraux d'ordre supérieur de la distribution des résidus des facteurs de structure. On définit ainsi les contraintes de type  $F$  généralisées d'ordre  $n$  de la manière suivante :

$$C_{F^n} = -1 + \frac{1}{m_n(Gauss)} \frac{1}{M_F} \sum_{j=1}^{M_F} \left( \frac{|F_C(h_j) - F_O(h_j)|}{\sigma_j} \right)^n \quad n = 2, 4, 6, 8$$

Où  $m_n$  est la valeur du moment d'ordre  $n$  qui caractérise la distribution de probabilité d'une variable aléatoire. Dans le cas où  $n = 2$ ,  $C_{F^n}$  correspond à  $C_F$  (13).

Les différents tests menés dans l'article [12] montrent que l'utilisation de contraintes de type  $F$  généralisées d'ordre 4 comparé à celle d'ordre 2 améliore de manière significative la qualité de la densité résultante  $\rho_k^C$  ainsi que l'histogramme des résidus normalisés dans le cas de données fortement bruitées.



## 5. Conclusions

L'étude des oxydes pour des applications SOFC nécessite aussi bien d'obtenir des informations sur la morphologie des matériaux synthétisés que sur leur comportement structural en conditions d'opérations.

Durant cette thèse nous verrons comment il est possible de contrôler la morphologie d'une poudre grâce à la méthode de synthèse pour rendre sa surface spécifique maximale ce qui est indispensable pour les réactions solide-gaz étudiées.

L'utilisation des grands instruments pour étudier des réactions solide-gaz en fonction de la température ou *in situ* permettra d'avoir des informations précises tant sur le comportement structural que microstructural des matériaux étudiés. La complémentarité de l'emploi des sources de neutrons et de rayons X synchrotron provenant de grands instruments pour l'étude des matériaux sera aussi mise en exergue.

Il faut cependant souligner que les méthodes de diffraction sur poudre sont limitées à l'étude de la structure moyenne. De manière complémentaire à l'analyse sur poudre, l'analyse multi-échelle de type PDF (pour *Pair Distribution Function*) permet accéder à l'arrangement local des différents atomes. Le XAS (pour *X-ray Absorption Spectroscopy*) peut de manière sélective quant à l'atome observé accéder à l'environnement local de ce dernier. D'autre part, dans le cas d'une modulation structurale complexe des mesures de diffraction sur monocristal s'imposent.

### Références

1. Rao, C., R. Nagarajan, and R. Vijayaraghavan, *Supercond. Sci. Tecbnol*, 1993. **6**(1).
2. Kakihana, M. and M. Yoshimura, *Synthesis and characteristics of complex multicomponent oxides prepared by polymer complex method*. Bulletin of the Chemical Society of Japan, 1999. **72**(7): p. 1427-1443.
3. Kakihana, M., *Invited review "sol-gel" preparation of high temperature superconducting oxides*. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 1996. **6**(1): p. 7-55.
4. MANCIC, L., et al. *Complex ceramic oxide synthesis from aerosol*. in *British ceramic proceedings*. 2000. Institute of Materials.
5. P, P.M., *Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor*. 1967, Google Patents.
6. Vogel, A.I., *text-book of quantitative inorganic analysis including elementary instrumental analysis*. 1961.
7. Andersen, I.G.K., et al., *Determination of Stoichiometry in Lanthanum Strontium Manganates(III)(IV) by Wet Chemical Methods*. Journal of Solid State Chemistry, 1994. **113**(2): p. 320-326.
8. Kumazawa, S., et al., *MEED: a program package for electron-density-distribution calculation by the maximum-entropy method*. Journal of applied crystallography, 1993. **26**(3): p. 453-457.
9. Kumazawa, S., M. Takata, and M. Sakata, *On the single-pixel approximation in maximum-entropy analysis*. Acta Crystallographica Section A: Foundations of Crystallography, 1995. **51**(1): p. 47-53.
10. Izumi, F. and R. Dilanian, *Recent Research Developments in Physics*. Transworld Research Network, Trivandrum, 2002. **3**(part II): p. 699.
11. Smaalen, S.v., L. Palatinus, and M. Schneider, *The maximum-entropy method in superspace*. Acta Crystallographica Section A: Foundations of Crystallography, 2003. **59**(5): p. 459-469.
12. Palatinus, L. and S.v. Smaalen, *The generalized F constraint in the maximum-entropy method-a study on simulated data*. Acta Crystallographica Section A: Foundations of Crystallography, 2002. **58**(6): p. 559-567.



## Chapitre 3. Manganites de structure de type $K_2NiF_4$

---

Les structures de types  $K_2NiF_4$  de formule générale  $A_2BO_{4+\delta}$  ont fait l'objet de nombreuses études notamment depuis la découverte de la supraconductivité de  $La_2CuO_{4+\delta}$  dans les années 80 [1]. Par la suite les propriétés de conduction mixte intéressantes observées dans  $La_2NiO_{4+\delta}$  [2], liées à la présence d'oxygène interstitiel, ont montré la capacité de ce type de composés à être de bons candidats pour des applications en tant qu'électrode pour les SOFC. La pérovskite de manganèses  $La_{1-x}Sr_xMnO_{3-\delta}$  (LSM) s'avère être la cathode de référence pour les SOFC, or la plupart des études sur les structures en couches de type  $K_2NiF_4$  ont été menées sur des composés comportant du nickel, du cobalt et du cuivre [3-7] sur le site du métal de transition. En revanche, peu d'études ont été menées sur les manganites de structure de type  $K_2NiF_4$  [8, 9]. Munnings *et al.* [8] ont étudié les solutions solides  $La_{2-x}Sr_xMnO_{4\pm\delta}$  (avec  $0,6 \leq x \leq 2,0$ ) synthétisées par voie céramique et ont mesuré la conductivité électrique ainsi que la stabilité à haute température sous air *in situ* par DRX. Sun *et al.* [9] ont étudié les solutions solides  $La_{2-x}Sr_xMnO_{4\pm\delta}$  (avec  $1,2 \leq x \leq 1,4$ ) en tant que cathode pour SOFC et ont montré que le composé avec  $x = 1,4$  possède la meilleure conductivité électrique : 5,7 S/cm à 800 °C sous air, ce qui reste faible.

Ce chapitre est consacré à l'étude de la réactivité des solutions solides  $La_{2-x}Sr_xMnO_{4\pm\delta}$  en conditions réductrices pour  $x = 2,0$  et en conditions oxydantes pour  $0,7 \leq x \leq 1,0$ . Les composés contenant du manganèse sont particulièrement intéressants car dans les structures de type  $K_2NiF_4$  le manganèse peut stabiliser les degrés d'oxydation (+II), (+III) et (+IV) ce qui donne une grande variété de stœchiométrie en oxygène accessible aussi bien déficitaire que excédentaire. Grâce à la modification de la composition cationique sur le site A, nous verrons qu'il est possible d'induire des réactivités différentes aussi bien en conditions oxydantes que réductrices notamment en termes de changements structuraux et de propriétés magnétiques concomitantes avec les degrés d'oxydation accessibles pour le manganèse [10-13].

Le principal objectif de ce chapitre est d'observer le comportement structural et magnétique de matériaux potentiels d'électrode pour SOFC en conditions d'opération à travers le prisme des grands instruments.

Le composé  $x = 2,0$ , synthétisé sous air, a la particularité de pouvoir être réduit sous hydrogène donnant lieu à un arrangement original des lacunes dans le plan équatorial. Après la réduction de

$Sr_2MnO_4$ , Gillie *et al.* [14] ont déterminé que la structure du composé résultant  $Sr_2MnO_{3,64}$  consiste en un arrangement de polyèdres  $MnO_5$  connectés par leur sommet. Afin de déterminer quels sont les types de phénomènes mis en jeu pendant la réduction, à quelle température et à quelle vitesse l'oxygène est désintercalé de la structure et si cette dernière reste ordonnée à haute température nous avons décidé de suivre cette réduction *in situ* à l'aide de la NPD (pour *Neutron Powder Diffraction*).

Cependant, dans le cas de  $Sr_2MnO_4$ , le degré d'oxydation maximal du manganèse (+IV) est atteint ce qui empêche l'insertion d'oxygène interstitiel. L'ajout d'oxygène interstitiel est intéressant pour augmenter les performances de conduction mixte, comme dans le cas de  $La_2NiO_{4+\delta}$  [2], en tant que matériaux de cathode. Donc afin d'étendre la variété de stœchiométrie en oxygène présente dans ce composé un dopage au lanthane a été effectué.

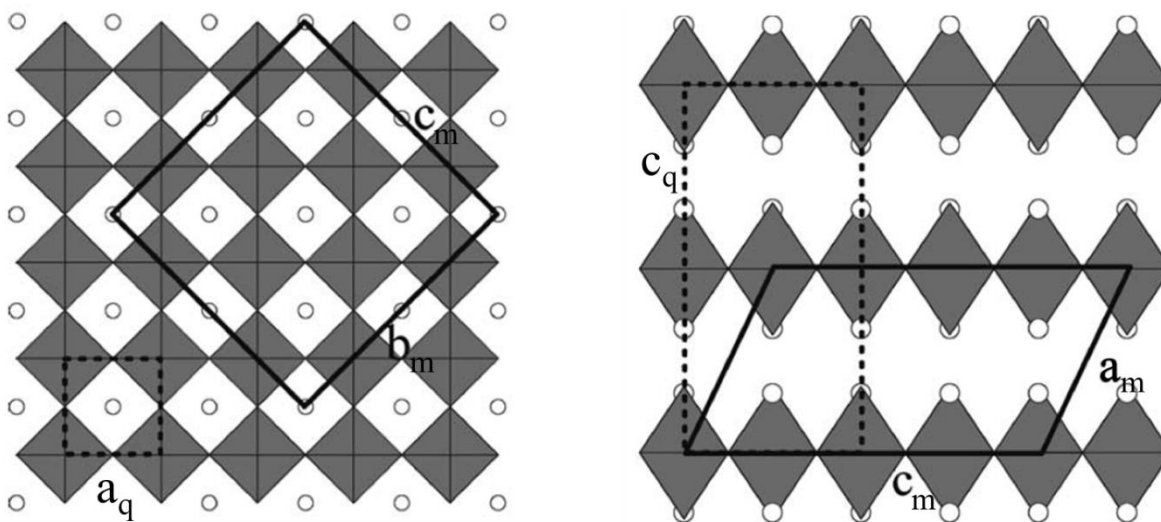
L'ajout de lanthane, ayant un degré d'oxydation (+III), va dans un premier temps diminuer le degré d'oxydation du manganèse lors de la synthèse du composé cristallin et dans un deuxième temps la valence du manganèse pourra être augmentée par des traitements thermiques en conditions oxydantes et ainsi permettre l'insertion d'oxygène interstitiel. La synthèse des composés  $x = 0,7$  jusqu'à  $x = 1,0$ , nécessitant une atmosphère réductrice, a donc été effectuée. Il a été montré que le composé  $x = 0,8$  a la capacité d'intercaler une grande quantité d'oxygène interstitiel, jusqu'à  $\delta = 0,27$ , à la suite d'une oxydation à 550 °C sous air. Li *et al.* [15] ont également montré que la phase oxydée  $La_{1,2}Sr_{0,8}MnO_{4,27}$  conserve sa symétrie quadratique, et que cette oxydation induit uniquement une variation importante des paramètres de maille. Dans un premier temps pour l'ensemble des compositions  $x = 0,7$  jusqu'à  $x = 1,0$ , l'étude systématique *ex situ* en fonction de la température d'oxydation sera faite et permettra de mettre en évidence d'éventuelles phases intermédiaires.

Dans un deuxième temps compte tenu des résultats obtenus sur l'ensemble des compositions, à l'instar de  $Sr_2MnO_4$ , l'étude en détails par NPD *in situ* de la réponse structurale à une telle oxydation a été envisagée. La composition  $x = 0,7$  étant inédite et  $x = 0,9$  et  $1,0$  n'intercalant que peu d'oxygène, notre choix s'est porté sur la composition  $x = 0,8$  pour d'une part avoir un point de comparaison avec une étude précédente [15] (du point de vue structural et magnétique) et d'autre part conserver un taux important d'oxygène interstitiel.

## 1. Réduction de $Sr_2MnO_4$ vers $Sr_2MnO_{3,5}$

Par analyse thermogravimétrique (ATG), il a été constaté que ce composé pouvait être entièrement réduit sous 5 % de  $H_2/N_2$  à 550 °C jusqu'à obtenir la composition  $Sr_2MnO_{3,50}$ . En ce qui concerne les étapes intermédiaires, il a d'abord été suggéré par étude *ex situ* que  $Sr_2MnO_{4-\delta}$ , après réduction, conserve sa symétrie quadratique avec une distribution aléatoire des lacunes en oxygène dans le plan équatorial [16, 17].

Plus récemment, Gillie *et al.* [14] ont déterminé *ex situ* après réduction que la structure du composé  $Sr_2MnO_{3,64}$  à température ambiante est monoclinique de groupe d'espace  $P2_1/c$  à partir de données de NPD. Cette structure monoclinique, qui possède un volume de maille quatre fois supérieur à la maille quadratique standard, est induite par à une mise en ordre des lacunes en oxygène dans le plan équatorial : les lacunes s'arrangent de telle sorte à former, dans la couche de type pérovskite, un arrangement ordonné de pyramides à base carrés  $MnO_5$  interconnectés par leur sommet. De plus, les couches de pyramides à base carrés  $MnO_5$  ne se superposent pas le long de l'axe  $c_q$  (cf. Figure 3-1) d'où la présence de l'angle  $\beta \sim 113^\circ$  entre  $a_m$  et  $c_m$  (cf. Figure 3-1). La relation géométrique entre la maille initiale et celle de symétrie monoclinique est montrée dans la Figure 3-1.



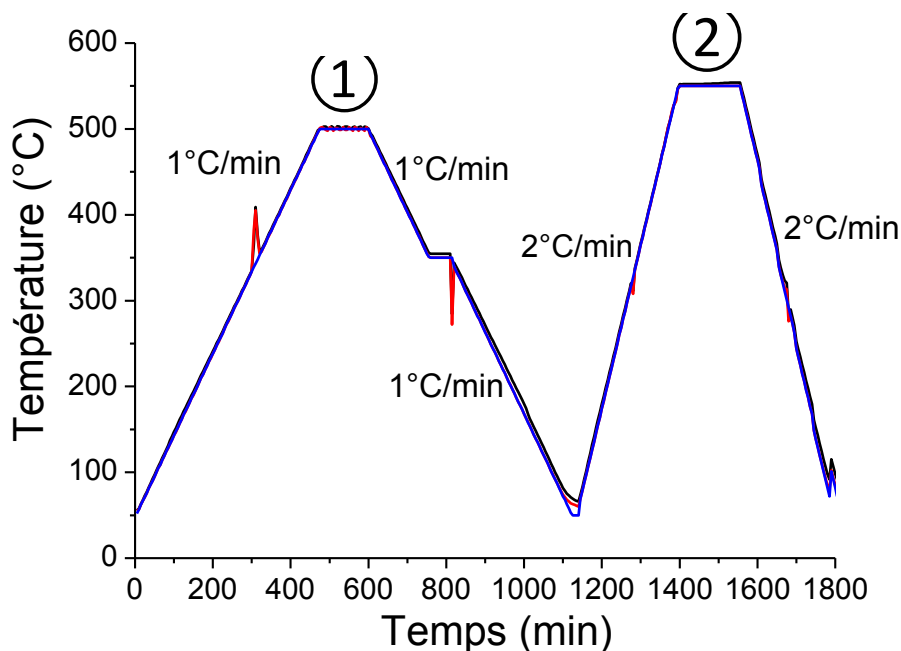
**Figure 3-1. Relation entre la maille quadratique de groupe d'espace  $I4/mmm$  de paramètres  $a_q$  et  $c_q$  (pointillés) et celle monoclinique de groupe d'espace  $P2_1/c$  de paramètres  $a_m$ ,  $b_m$  et  $c_m$  (traits pleins) [14].**

### 1.1. Synthèse, analyses préliminaires et conditions expérimentales de la NPD

Un échantillon de  $Sr_2MnO_4$  a été préparé par voie sol-gel en utilisant l'acide citrique et l'éthylène glycol comme agent de complexation et de polymérisation. Des quantités stoechiométriques de  $MnO$  et  $SrCO_3$  ont été dissoutes en milieu nitrique. Un excès de 2 % de  $SrCO_3$  a été nécessaire pour l'obtention d'une phase pure à cause de la volatilité du strontium pendant le frittage. L'acide citrique et l'éthylène glycol ont été ajoutés de telle sorte que le ratio molaire éthylène glycol : acide citrique : cation métallique soit de 4 : 2 : 1. Après évaporation du solvant, la résine a été calcinée à 550 °C pendant une nuit. La poudre brune ainsi obtenue a été pastillée et frittée sous air à 1550 °C pendant 24 h et refroidie à 4 °C/min. Un broyage intermédiaire a été effectué. La DRX a permis de déterminer que l'échantillon est pur et monophasé.

L'expérience de NPD a été effectuée à l'ILL sur le diffractomètre D20 [18] afin de suivre *in situ* l'avancement de la réaction de réduction chimique. Un angle de *take-off* de 120 ° du plan de réflexion (117) d'un monochromateur a été choisi pour avoir une bonne résolution sur l'ensemble du diffractogramme tout en conservant un flux important de neutrons d'environ  $10^8$  neutrons/cm<sup>2</sup>/s. Cette configuration correspond à la longueur d'onde  $\lambda = 1,3594(1)$  Å. Pour contrôler la température, deux thermocouples de type K ont été placés dans le tube de quartz : un juste au-dessus de l'échantillon et l'autre juste en dessous de l'échantillon. Cette disposition permet de vérifier qu'il n'y a pas de gradient de température au sein de l'échantillon.

Le traitement thermique utilisé pour réduire l'échantillon et pouvoir ainsi suivre en temps réel la réduction est décrit dans la Figure 3-2. Les diffractogrammes ont été collectés toutes les 5 minutes ce qui nous donne pour une rampe de 1 °C/min une « résolution thermique » de 5 °C par diffractogramme. Pour éviter de complètement décomposer l'échantillon une première réduction à 500 °C a été tentée puis complétée par une deuxième à 550 °C après un retour à l'ambiante. Le composé a été maintenu environ deux heures à chaque isotherme de 500 et 550 °C.



**Figure 3-2. Cycles de réduction sous 5 % de  $H_2/He$  notés (1) et (2) – La ligne bleue représente le profil de température souhaité, les lignes rouge et noire représentent les mesures des deux thermocouples. Les anomalies visibles autour de 350 °C sont dues au changement de mode de chauffage du four.**

Les diffractogrammes ont été analysés en utilisant la méthode de Rietveld. Grâce au mode séquentiel implémenté dans WinPLOTR [19], il a été possible à partir d'un premier diagramme d'affiner les suivants car seulement 5 °C les séparent. Le bruit de fond principalement dû à l'environnement échantillon a été modélisé initialement sur les données à température ambiante avec un polynôme de Chebyshev à 36 paramètres obtenu avec JANA2006 [20], et a ensuite été traité itérativement par la méthode de filtrage de Fourier (*Fourier filtering*) implémentée dans FullProf [21]. Le profil des pics de diffraction a été ajusté en utilisant une fonction pseudo-Voigt de Thompson-Cox-Hastings. Les ADP ont été affinés de manière isotrope à basse température et de manière anisotrope pour la phase quadratique au-delà de 400 °C.



## 1.2. Résultats et discussions

### 1.2.1. Structure du composé à l'ambiante

Les diffractogrammes collectés à l'ambiante sur le composé après synthèse confirment bien que le composé est monphasé et ne présente pas d'impureté. L'affinement de Rietveld a donc été fait en utilisant une seule phase quadratique de groupe d'espace  $I4/mmm$ . Les coordonnées structurales sont listées dans le Tableau 3-1. L'affinement de l'occupation des sites de l'oxygène axial ( $O_{ax}$ ) et équatorial ( $O_{eq}$ ) a donné des valeurs très légèrement supérieures à 1 (1,02(1) pour les deux sites), indiquant l'absence de lacunes d'oxygène et ont donc ensuite été ramenées à 1,00. Les paramètres de maille  $a = 3,78925(2) \text{ \AA}$  et  $c = 12,4991(1) \text{ \AA}$ , sont compatibles avec ceux déterminées par Bouloux *et al.* [22] à partir de DRX sur le matériau préparé à 1650 °C sous l'air.

**Tableau 3-1. Paramètres structuraux à température ambiante de  $Sr_2MnO_4$  obtenus à partir de NPD.**

Atomes	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$B_{iso} (\text{\AA}^2)$	Occupation
Sr	0	0	0,35577(7)	0,52(2)	1
Mn	0	0	0	0,29(3)	1
$O_{ax}$	0	0	0,1561(1)	0,61(3)	1
$O_{eq}$	0	0,5	0	0,51(2)	1

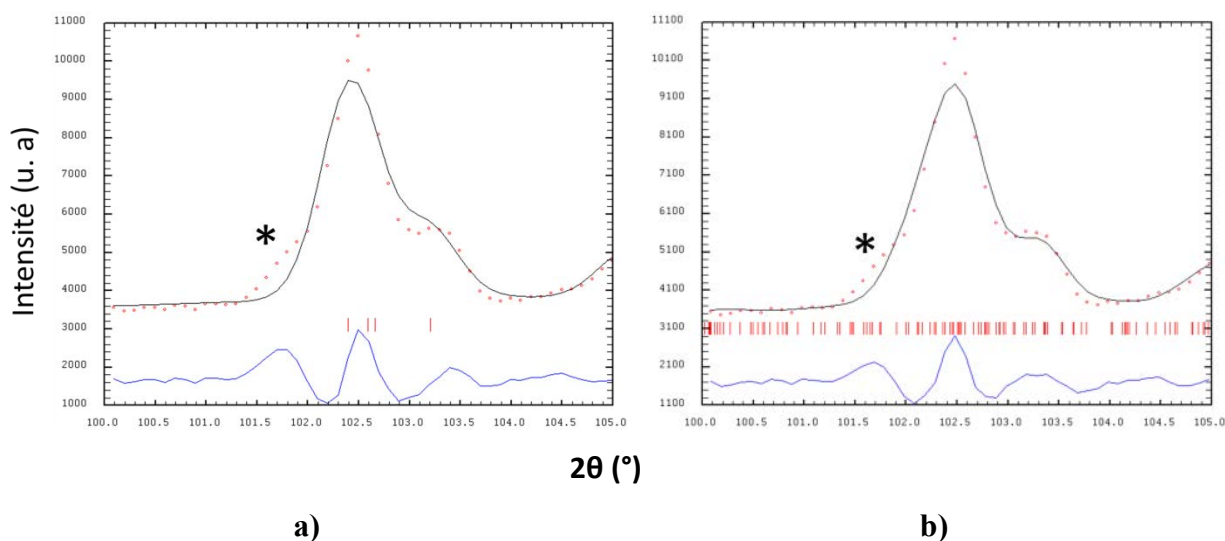
Groupe d'espace  $I4/mmm$  (N° 139) :  $a = 3,78925(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 12,4991(1) \text{ \AA}$ ,  $V = 179,467(2) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 2$ ,  $R_{wp} = 7,31 \%$ ,  $R_p = 7,31 \%$ ,  $R_{Bragg} = 1,90 \%$  et  $\chi^2 = 4,27$ .

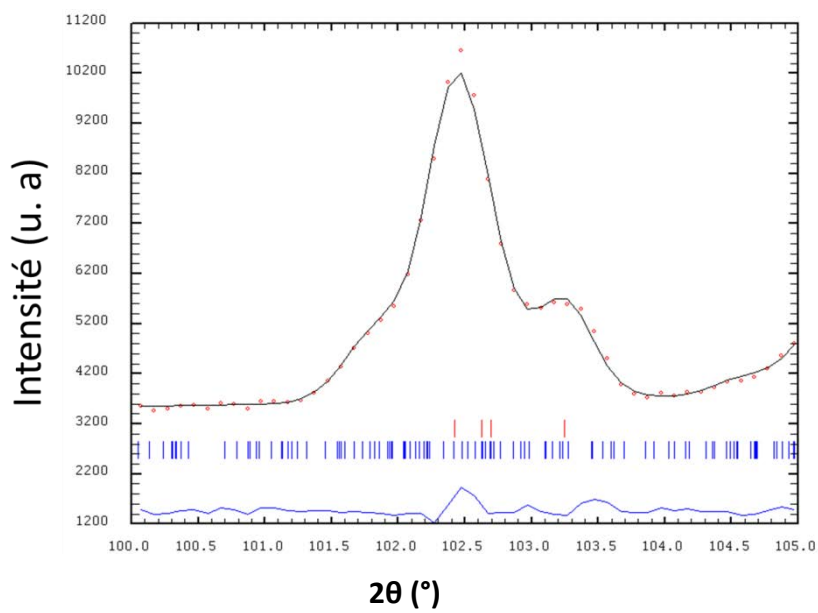
### 1.2.2. Premier cycle de réduction : entre l'ambiante et 500 °C

Le premier chauffage sous 5 % de  $H_2/He$  jusqu'à 500 °C a pu être traité par affinement de Rietveld en mode séquentiel avec une seule phase quadratique. Aucun changement structural majeur n'a été observé si ce n'est une expansion linéaire des paramètres de maille et une légère diminution de l'occupation du site équatorial jusqu'à 0,96(2) ce qui mène à la composition  $Sr_2MnO_{3,92(4)}$  assez faible compte tenu de la stœchiométrie en oxygène finale attendue. La variation linéaire des paramètres de maille est conforme à l'absence de perte significative d'oxygène ou de transition de phase à des températures inférieures à 500 °C. Les coefficients d'expansion thermique

(TEC pour *Thermal Expansion Coefficient*) pour cette phase quadratique sur la plage de température considérée sont de  $14,36 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  suivant la direction  $[100]$  et  $12,70 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  le long de la direction  $[001]$ , la valeur moyenne résultante est donc de  $13,81 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ . Ces valeurs sont en accord avec ceux obtenus à partir d'une étude de DRX *in situ* sous air par Munnings *et al.* [8] et révèlent une bonne compatibilité thermomécanique de  $Sr_2MnO_4$  comme électrode avec des électrolytes de SOFC standard. En effet, les matériaux d'électrolyte tels que YSZ, LSGM et GDC ont des TEC de l'ordre de  $10\text{-}12,5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  [23, 24].

Pendant la première isotherme à  $500^\circ\text{C}$  une détérioration progressive de l'affinement basé sur une seule phase quadratique est observée. Comme montré dans la Figure 3-3 a), la symétrie quadratique initiale  $I4/mmm$  ne permet plus d'ajuster le diffractogramme observé et le diffractogramme calculé de manière satisfaisante. En effet, après une heure de chauffage à  $500^\circ\text{C}$  on observe clairement la présence de plusieurs pics incompatibles avec la symétrie quadratique de la phase initiale. Ces pics ne peuvent pas être indexés avec les produits de décomposition ( $La_2O_3$ ,  $MnO$  et  $SrO$ ) donc l'hypothèse de la décomposition a été écartée. Pour améliorer les affinements, la première option fut de considérer une seconde phase quadratique (réduite) mais cela a été rapidement écarté après des tentatives infructueuses pour la modéliser. La deuxième possibilité était fondée sur la structure déficitaire en oxygène de  $Sr_2MnO_{3,5+\delta}$  proposée par Gillie *et al.* [14] ayant une symétrie monoclinique de groupe d'espace  $P2_1/c$ . Comme montrée dans la Figure 3-3 b), l'utilisation de cette phase seule ne permet pas un bon accord de l'affinement pour ce plateau à  $500^\circ\text{C}$ .





c)

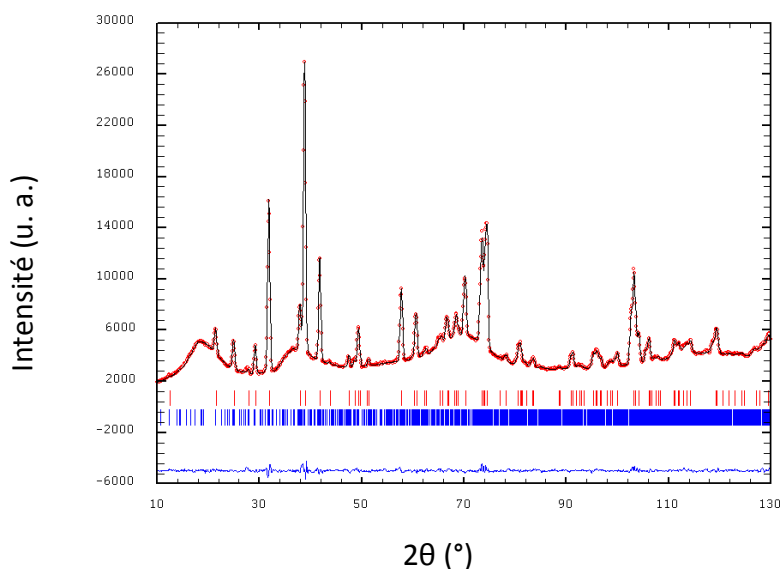
**Figure 3-3. Partie des diagrammes de Rietveld après 2 heures à 500 °C sous 5 % de  $H_2/He$  avec différentes hypothèses : a) Une phase quadratique ( $I4/mmm$ ) – b) Une phase monoclinique ( $P2_1/c$ ) – c) Deux phases : une quadratique ( $I4/mmm$ ) + une phase monoclinique ( $P2_1/c$ ).**

Compte tenu de ces deux observations et du fait que la structure monoclinique de groupe d'espace  $P2_1/c$  est bien obtenue à la fin de l'expérience après réduction totale de l'échantillon, l'indexation du diagramme de diffraction pour ce plateau à 500 °C a pu être effectuée en considérant deux phases distinctes : la première quadratique et la deuxième monoclinique. Comme montré dans la Figure 3-3 c), l'épaule observée après deux heures de réduction à 500 °C peut être attribuée à la croissance de la phase de symétrie monoclinique et indexée par les réflexions (3 4 8), (4 8 4), (-7 4 8) et (-6 8 4) dans la maille monoclinique.

L'affinement de Rietveld en mode séquentiel a pu être ainsi fait en utilisant deux phases. Un point à souligner est que le volume important et la faible symétrie de la maille monoclinique combinés à une faible fraction massique font que les affinements doivent être menés en prenant certaines précautions. Certaines hypothèses ont donc été faites notamment sur les ADP et des contraintes géométriques dites « molles » sur les distances et les angles ont dûes être appliquées pour stabiliser les affinements :

- i. Les ADP des atomes d'oxygène équatoriaux O1, O2, O3 et O4 ont été affinés mais contraints à la même valeur. Indépendamment, il en a été de même pour les oxygènes apicaux (O5, O6, O7 et O8) et les atomes de manganèse (Mn1 et Mn2).
- ii. Des contraintes géométriques molles ont été utilisées lorsque la phase monoclinique est minoritaire (< 50 %) sur les distances et angles interatomiques des octaèdres  $MnO_6$ . Afin d'estimer la tolérance sur ces contraintes molles, les distances (et les angles) des structures à 550 °C et à température ambiante de la phase monoclinique affinés librement ont été comparées. Cette comparaison nous donne ainsi une bonne estimation de la gamme de valeurs physiquement correctes pour ces distances et ces angles sur la plage de température explorée. Ainsi, 27 distances interatomiques et 24 angles ont été restreints avec typiquement une tolérance de 0,01 Å sur les distances Mn-O, de 0,02 Å sur les distances cation-cation et de 2 ° sur les angles O-Mn-O.

A température ambiante, après le premier cycle de réduction (noté ① sur la Figure 3-2) à 500 °C pendant 2 heures, la transition entre la phase quadratique initiale et la monoclinique finale est incomplète : la fraction massique de la phase monoclinique est de 41 % et sa composition  $Sr_2MnO_{3,69(1)}$ . Les détails structuraux issus de l'affinement de Rietveld (montré dans la Figure 3-4) sont consignés dans le Tableau 3-2.



**Figure 3-4. Diagramme de Rietveld à température ambiante de  $Sr_2MnO_{3,69(1)}$  après le premier cycle de réduction ① à 500 °C pendant 2 heures.**

**Tableau 3-2. Paramètres structuraux à température ambiante de la phase quadratique stoechiométrique et de la phase monoclinique  $Sr_2MnO_{3,69(1)}$  à température ambiante après le premier cycle de réduction ① à 500 °C pendant 2 heures.**

Atomes	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$B_{iso}$ (Å <sup>2</sup> )	Occupation
<b>Phase <math>I4/mmm</math> <sup>a</sup></b>					
<b>Sr</b>	0	0	0,35489(16)	0,74(4)	1
<b>Mn</b>	0	0	0	0,32(4)	1
<b>O1</b>	0	0	0,15523(21)	0,66(7)	1,01(1)
<b>O2</b>	0	0,5	0	1,49(6)	0,99(1)
<b>Phase <math>P2_1/c</math> <sup>b</sup></b>					
<b>Sr1</b>	0,291(3)	0,003(3)	0,072(2)	1,1(4)	1
<b>Sr2</b>	0,292(3)	0,006(3)	0,576(2)	0,7(4)	1
<b>Sr3</b>	0,291(3)	0,246(3)	0,329(2)	1,1(5)	1
<b>Sr4</b>	0,298(3)	0,748(3)	0,319(3)	0,6(4)	1
<b>Mn1</b>	-0,008(2)	-0,002(1)	0,248(1)	0,22(8)*	1
<b>Mn2</b>	-0,010(2)	0,257(1)	0,000(1)	0,22(8)*	1
<b>O1</b>	0,00(1)	0,143(4)	0,130(5)	1,32(9)**	1
<b>O2</b>	0,01(1)	0,115(5)	0,389(6)	1,32(9)**	1
<b>O3</b>	0,00(1)	0,125(7)	0,870(7)	1,32(9)**	1
<b>O4</b>	0,04(1)	0,12(2)	0,63(2)	1,32(9)**	0,38(4)
<b>O5</b>	0,305(3)	0,003(5)	0,336(6)	0,89(7)***	1
<b>O6</b>	0,310(3)	0,012(4)	0,829(6)	0,89(7)***	1
<b>O7</b>	0,307(3)	0,259(7)	0,089(5)	0,89(7)***	1
<b>O8</b>	0,317(3)	0,7420(5)	0,0921(5)	0,89(7)***	1

<sup>a</sup>Groupe d'espace  $I4/mmm$  (N° 139) :  $a = 3,80187(5) \text{ \AA}$ ,  $c = 12,5223(2) \text{ \AA}$ ,  $V = 180,923(5) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 2$ ,  $R_{\text{Bragg}} = 2,73 \%$ .

<sup>b</sup>Groupe d'espace  $P2_1/c$  (N° 14) :  $a = 6,8444(3) \text{ \AA}$ ,  $b = 10,8036(7) \text{ \AA}$ ,  $c = 10,7904(9) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 113,28(1)^\circ$ ,

$V = 732,817(102) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 8$ ,  $R_{\text{Bragg}} = 5,17 \%$ .

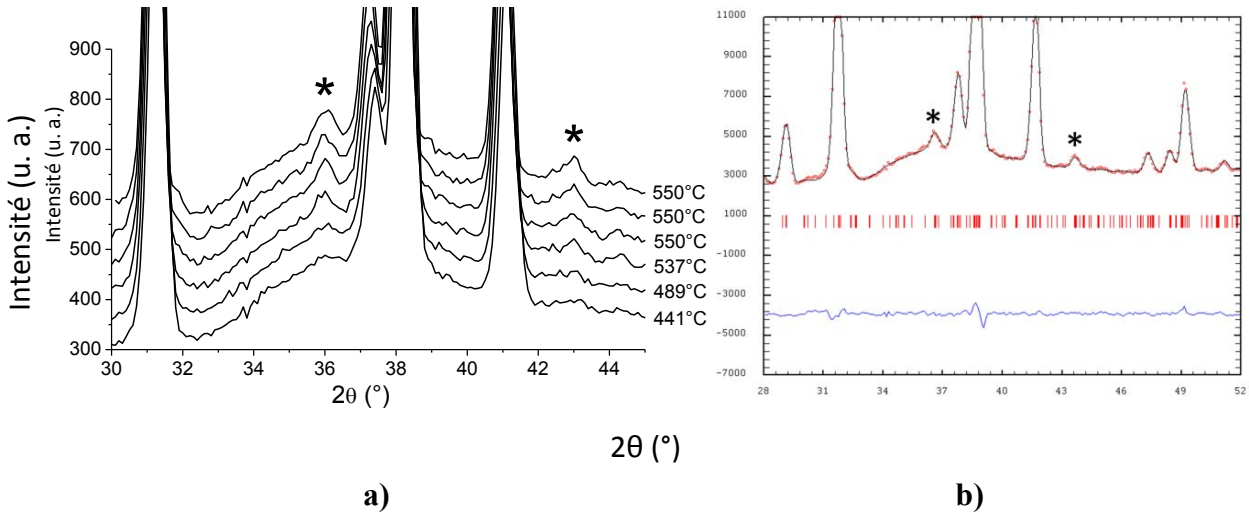
$R_p = 8,25 \%$ ,  $R_{wp} = 6,85 \%$ ,  $\chi^2 = 2,71$ .

\*, \*\* et \*\*\* indiquent que ces paramètres ont été contraints à la même valeur.

### 1.2.3. Deuxième cycle de réduction : entre l'ambiante et 550 °C

Après le premier cycle de réduction, la présence de deux phases, une stœchiométrique et une réduite, indique que la réduction n'est pas totale. Pour atteindre la composition complètement réduite un deuxième cycle de réduction à une température plus élevée a été nécessaire après un retour à l'ambiante. L'échantillon a donc été chauffé à plus haute température jusqu'à 550 °C pendant deux heures et pour des raisons de contrainte de temps la rampe choisie pour le deuxième cycle de réduction (notée ②) est de 2 °C/min.

Comme montré dans la Figure 3-5 a), on observe la croissance de deux pics sur les diagrammes bruts de NPD. La simulation d'un diffractogramme de neutrons de la phase complètement réduite de groupe d'espace  $P2_1/c$  (les paramètres structuraux utilisés sont issus de [14]), avec la résolution instrumentale de D20, nous a permis d'identifier ces pics comme étant des pics de surstructure les plus intenses caractéristiques de la symétrie  $P2_1/c$  issus de la mise en ordre des lacunes en oxygène. La croissance de ces pics est liée à l'augmentation de la fraction massique de la phase monoclinique. Ainsi lorsque la phase monoclinique était minoritaire le rapport signal sur bruit relativement faible ne permettait pas de les distinguer convenablement.



**Figure 3-5. a) Partie des diagrammes bruts collectés pendant le deuxième cycle de réduction – Les pics de surstructure sont indiqués par une étoile – b) Diagramme de Rietveld de  $Sr_2MnO_{3,55(1)}$  après avoir été maintenu à 550 °C pendant deux heures durant le deuxième cycle de réduction ②. Le diagramme est calculé sur le modèle  $P2_1/c$ . Les pics marqués (\*) indexés dans la maille monoclinique comme  $(-3\ 1\ 3)$ ,  $(2\ 3\ 1)$ ,  $(-1\ 3\ 4)$  autour de 36,6 ° $2\theta$  et  $(-2\ 4\ 4)$ ,  $(0\ 4\ 4)$ ,  $(-3\ 1\ 5)$  autour de 43,6 ° $2\theta$  sont incompatibles avec la structure quadratique  $I4/mmm$ .**

L'analyse structurale du composé après avoir été maintenu à 550 °C sous 5 %  $H_2/He$  pendant deux heures montre bien une phase unique de groupe d'espace  $P2_1/c$ . Lorsque nous ne sommes plus qu'en présence de la phase monoclinique les contraintes molles ont pu être retirées et les occupations de tous les sites d'oxygènes affinés. La structure résultante est conforme à la structure décrite précédemment à température ambiante [14] attestant que les lacunes sont ordonnées même à haute température suivant l'arrangement structural montré Figure 3-7 b).

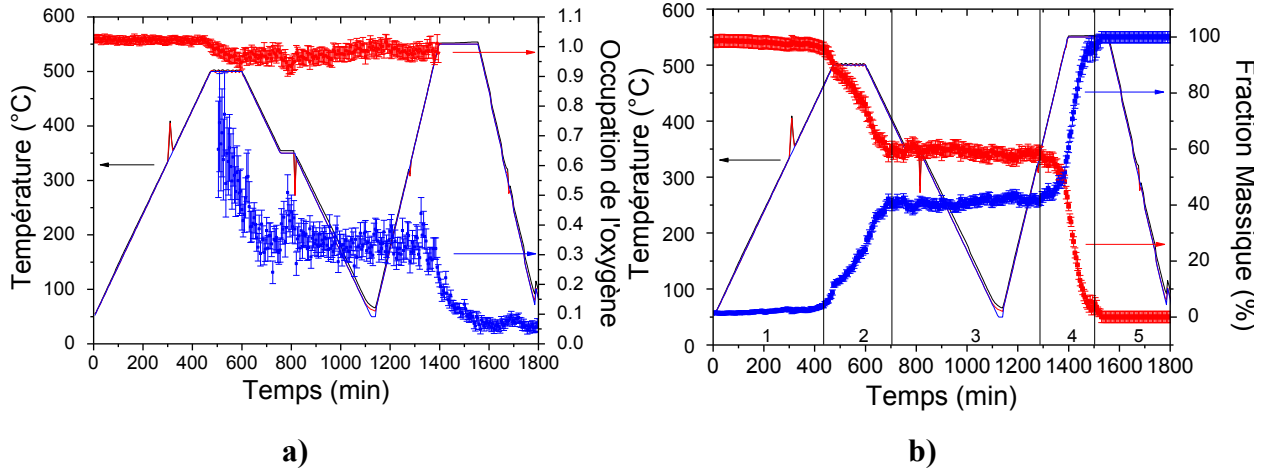
Les affinements de Rietveld en mode séquentiel de la phase monoclinique lors de la descente en température de 550 °C à 70 °C ont permis d'extraire les TEC d'après l'évolution des paramètres de maille qui sont de  $16,26 \times 10^{-6} K^{-1}$  suivant la direction  $[100]$  et  $11,14 \times 10^{-6} K^{-1}$  le long de la direction  $[001]$ , la valeur moyenne résultante est donc de  $14,55 \times 10^{-6} K^{-1}$ . Ces valeurs sont quasiment identiques à celles de la phase quadratique initiale.

Auparavant, seule la phase quadratique  $Sr_2MnO_4$  et la phase réduite  $Sr_2MnO_{3,64}$  avaient été observées [14]. L'intérêt de cette étude est qu'elle a permis de mettre en évidence que la réduction implique une transition de phase du premier ordre et cette transition a pu être suivie tout au long

du processus de réduction par NPD. L'analyse structurale des phases en présence a permis de mettre en évidence qu'en dessous de  $\delta = 0,10(1)$  le composé garde sa structure quadratique et qu'une perte d'oxygène supplémentaire induit une transition vers une phase de maille quatre fois plus grande dont les lacunes sont ordonnées. L'analyse structurale de la phase réduite a permis de mettre en évidence que l'ordre des lacunes en oxygène persiste à haute température jusqu'à 550 °C. L'étude *in situ* a permis ici de relier de manière quantitative la stoechiométrie en oxygène aux transitions structurales. Comme montré dans la Figure 3-6 b), l'évolution thermique sous hydrogène peut être divisée en cinq parties :

- i. Le chauffage sous hydrogène du composé quadratique  $Sr_2MnO_4$  n'induit qu'une expansion linéaire des paramètres de mailles, la teneur en oxygène et la symétrie restent inchangées jusqu'à environ 460 °C.
- ii. La perte d'oxygène commence autour de 460 °C et se poursuit tout au long de l'isotherme à 500 °C. La Figure 3-6 montre que cette perte est associée à la croissance de la phase monoclinique alors que la quantité en oxygène de la phase quadratique reste quasiment constante. Lors du premier refroidissement la perte d'oxygène s'arrête autour de 350 °C.
- iii. En dessous de 350 °C au refroidissement les fractions massique et les occupations des sites d'oxygène restent inchangées ; la stoechiométrie du composé réduit est de  $Sr_2MnO_{3,60(1)}$ .
- iv. Pendant le deuxième cycle de réduction, en chauffant au-delà de 350 °C et ce jusqu'à 550 °C, l'occupation du site O4 de la phase monoclinique décroît et la phase initiale quadratique disparaît. Après 80 min de chauffage à 550 °C la réduction est terminée, on obtient 100 % de la phase réduite monoclinique de composition  $Sr_2MnO_{3,55(1)}$ .
- v. Au refroidissement final après le plateau à 550 °C, la structure reste la même, seule une variation linéaire des paramètres de maille est observée due à la contraction thermique.





**Figure 3-6. a) Evolution thermique sous hydrogène de l'occupation de l'oxygène équatorial dans la phase quadratique (rouge), sur le site O4 de la phase monoclinique (bleu) – b) Evolution thermique sous  $H_{2(g)}$  de la fraction massique des phases quadratique (rouge) et de la phase monoclinique (bleu).**

L'analyse de données collectées près de la température ambiante (70 °C) après le cycle thermique complet confirme que la structure est monoclinique avec des lacunes présentes uniquement sur le site O4 de la même manière qu'à 550 °C.

**Tableau 3-3. Paramètres structuraux de  $Sr_2MnO_{3,55(1)}$  à 70 °C après le deuxième cycle de réduction (2).**

Atomes	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$B_{iso} (\text{\AA}^2)$	Occupation
Sr1	0,281(2)	-0,001(2)	0,072(2)	0,9(2)	1
Sr2	0,306(2)	0,000(2)	0,578(2)	0,4(3)	1
Sr3	0,292(3)	0,244(2)	0,335(2)	1,1(3)	1
Sr4	0,295(3)	0,746(1)	0,318(2)	0,4(2)	1
Mn1	-0,008(2)	0,002(2)	0,253(3)	0,33(5)*	1
Mn2	0,000(5)	0,255(3)	0,003(2)	0,33(4)*	1
O1	-0,006(2)	0,141(1)	0,127(1)	0,67(5)**	1,04(2)
O2	-0,002(3)	0,104(1)	0,395(2)	0,67(5)**	1,00(2)
O3	0,005(3)	0,128(1)	0,866(1)	0,67(5)**	0,98(3)
O4	0,01(2)	0,092(6)	0,571(9)	0,67(5)**	0,11(2)
O5	0,302(2)	-0,010(2)	0,335(2)	0,72(4)***	1,05(5)

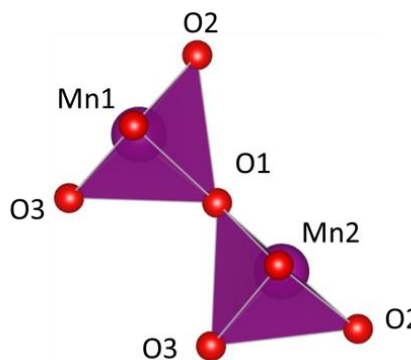
<b>O6</b>	0,317(2)	0,013(2)	0,818(2)	0,72(4)***	1,04(5)
<b>O7</b>	0,311(3)	0,260(2)	0,091(2)	0,72(4)***	1,01(9)
<b>O8</b>	0,314(3)	0,741(2)	0,069(2)	0,72(4)***	1,01(9)

Groupe d'espace  $P2_1/c$  (N° 14) :  $a = 6,8517(2) \text{ \AA}$ ,  $b = 10,8063(3) \text{ \AA}$ ,  $c = 10,8134(3) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 113,287(2)^\circ$ ,  $V = 735,41(36) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 8$ ,  $R_{\text{Bragg}} = 3,84 \%$ ,  $R_{\text{wp}} = 6,63 \%$ ,  $R_p = 7,64 \%$ ,  $\chi^2 = 2,38$ . \*, \*\* et \*\*\* indiquent que ces paramètres ont été contraints à la même valeur.

La quasi absence d'oxygène sur le site O4 (occupation chimique d'environ 10 %) donne lieu à un réseau interconnecté de pyramides à base carrée centrées sur les cations Mn1 et Mn2, respectivement de sommet O1 et O3 comme montré dans la Figure 3-7. Les distances interatomiques extraites de la structure  $P2_1/c$  à l'ambiante à partir de l'affinement de Rietveld (cf. Tableau 3-4), montrent que la mise en ordre des lacunes induit des distorsions structurales. La couche pérovskite de la structure  $K_2NiF_4$  de la phase réduite est similaire à celle stœchiométrique cependant la présence de lacunes déplace le barycentre de charges et le manganèse se rapproche du sommet de sa pyramide respective.

**Tableau 3-4. Distances interatomiques Mn-O de  $Sr_2MnO_{3,55(1)}$  à 70 °C après le deuxième cycle de réduction ②. Les deux pyramides centrées autour de Mn1 et Mn2 illustrent la distorsion structurale.**

Distances interatomiques (Å)			
<b>Mn1 – O1</b>	2,0175(1)	<b>Mn2 – O1</b>	1,8438(1)
<b>Mn1 – O2</b>	1,8694(1)	<b>Mn2 – O2</b>	1,9072(1)
<b>Mn1 – O3</b>	1,9156(1)	<b>Mn2 – O3</b>	2,0409(1)
<b>Mn1 – O4</b>	1,9454(1)	<b>Mn2 – O4</b>	1,8115(1)
<b>Mn1 – O5</b>	1,9652(3)	<b>Mn2 – O7</b>	1,9703(3)
<b>Mn1 – O6</b>	1,9459(3)	<b>Mn2 – O8</b>	1,9720(1)



La réversibilité de cette perte d'oxygène n'a pas pu être évaluée dans le cadre de cette expérience, cependant dans le cadre d'autres études [17, 25] il a été montré que la phase réduite pouvait transiter vers la phase stœchiométrique. Plus précisément, Munnings *et al.* [25] ont montré par NPD que l'oxydation de  $Sr_2MnO_{3,5+\delta}$  se produit autour de 275 °C et transite de la phase monoclinique déficitaire vers la phase stœchiométrique quadratique : la transition entre  $Sr_2MnO_{4,00}$  et  $Sr_2MnO_{3,55}$  est donc bien réversible (Figure 3-7).

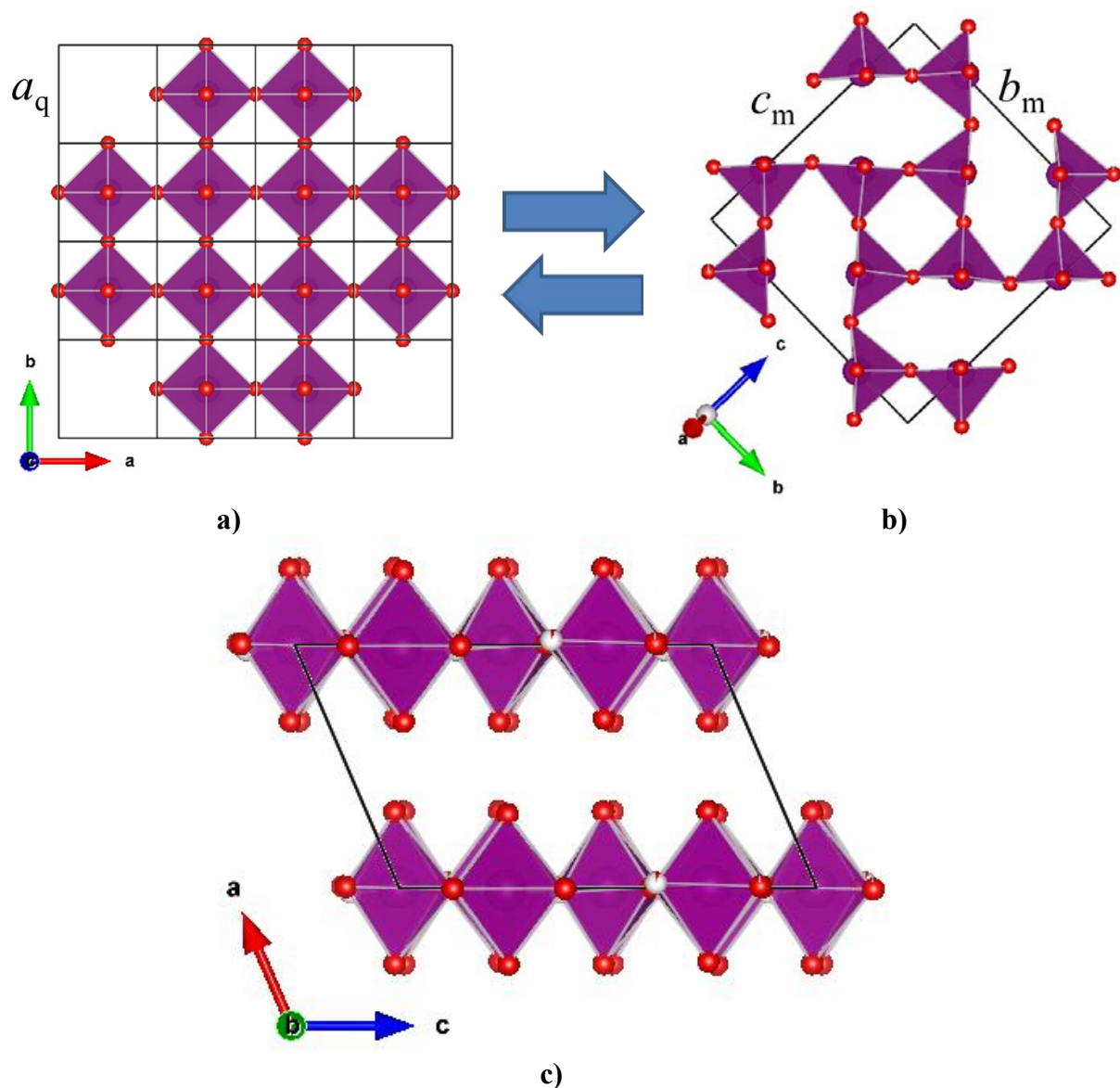


Figure 3-7.  $Sr_2MnO_{4-\delta}$  : a)  $\delta = 0$ . Couche pérovskite de la structure  $I4/mmm$  vue le long de l'axe vertical des octaèdres (axe  $c_q$ ) – b)  $\delta = 0,45$ . Couche pérovskite de la structure  $P2_1/c$  vue le long de l'axe vertical des octaèdres montrant l'ordre des lacunes après réduction. Le site O4 occupé à 11 % a volontairement été effacé pour mettre en valeur les pyramides à base carrée interconnectées par leur sommet. c) Vue le long de l'axe  $b_m$  de deux les couches de pérovskite de la structure  $P2_1/c$  montrant que les lacunes ne se superposent pas le long de l'axe  $c_q$ .

### 1.3. Conclusions

$Sr_2MnO_4$  de symétrie quadratique chauffé sous atmosphère réductrice perd de l'oxygène dans sa couche équatoriale au-dessus d'environ 470 °C avec une rétention de la symétrie quadratique jusqu'à  $Sr_2MnO_{3,90(1)}$ . Une réduction supplémentaire du composé à plus haute température (550 °C) induit la mise en ordre des lacunes d'oxygène dans la couche équatoriale transformant la maille quadratique en une maille monoclinique 4 fois plus grande de groupe d'espace  $P2_1/c$ . Lorsque la transition de phase est terminée, la composition du matériau monophasique  $P2_1/c$  est  $Sr_2MnO_{3,55(1)}$  et ne varie plus lors d'un chauffage prolongé à 550 °C. La comparaison avec le matériau  $Sr_2MnO_{3,64}$  obtenu à partir d'un traitement thermique *ex situ* à 550 °C sous 10 % de  $H_2/N_2$  révèle que la réduction *in situ* permet d'atteindre un degré de réduction plus élevé avec presque uniquement un degré d'oxydation  $Mn^{3+}$ . Bien que  $Sr_2MnO_{3,0}$  de composition purement  $Mn^{3+}$  n'a pas pu être obtenu, il est intéressant de souligner que la structure de  $Sr_2MnO_{3,55(1)}$  stabilisée *in situ* à haute température est monoclinique, ne varie pas pendant le refroidissement et est donc compatible avec la symétrie à température ambiante déterminée pour le matériau réduit *ex situ*  $Sr_2MnO_{3,64}$  [14]. En revanche la décomposition de  $Sr_2MnO_4$  à des températures supérieures à 600 °C sous atmosphère d'hydrogène, la transition de phase réversible se produisant au-dessous de 550 °C et le changement de volume (2,44 %) associé à la réduction de  $Mn^{4+}$  en cation Jahn-Teller  $Mn^{3+}$  ne permet pas d'envisager en tant qu'anode de SOFC. De plus la conductivité totale mesurée est de l'ordre de quelques Siemens, insuffisant en tant que cathode de SOFC.

## **2. Dopage au lanthane : de $Sr_2MnO_4$ vers $La_{2-x}Sr_xMnO_{4+\delta}$ où $0,7 \leq x \leq 1,0$**

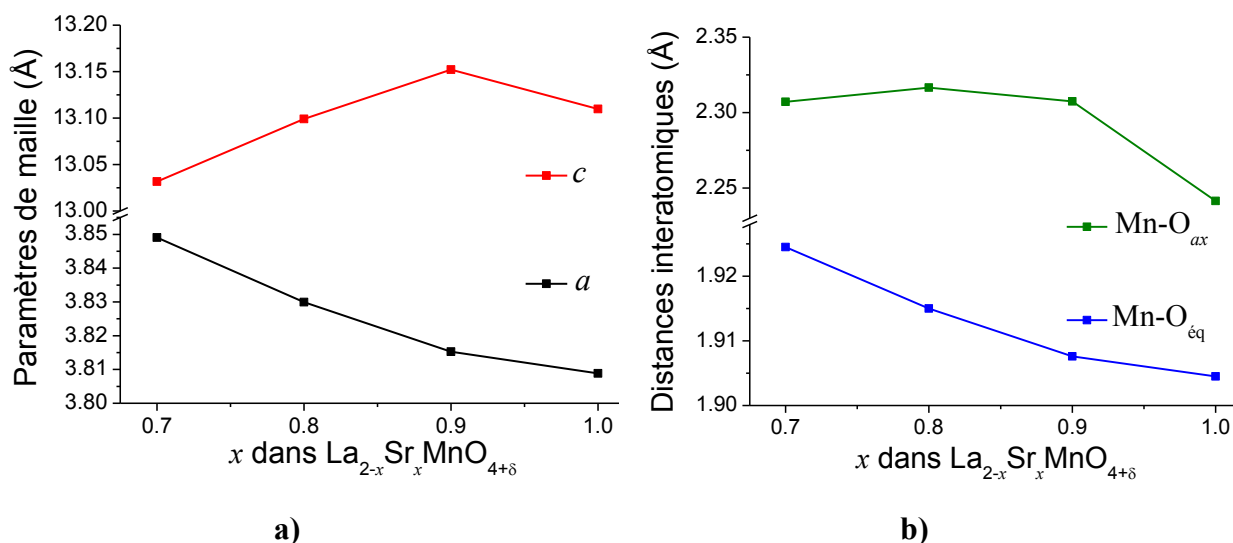
Les structures de type  $K_2NiF_4$  ont la particularité de pouvoir intercaler de l'oxygène dans le site interstitiel et dans certains composés comme dans  $La_2NiO_{4+\delta}$  cet intercalation favorise la conduction ionique [2]. Dans le cas de  $La_2NiO_{4+\delta}$  lorsqu'il est préparé et chauffé sous air jusqu'à 1000 °C la valeur de  $\delta$  est toujours supérieure à zéro [26] or, dans le cas de  $Sr_2MnO_4$ , le degré d'oxydation maximal du manganèse (+IV) est atteint ce qui empêche l'insertion d'oxygène interstitiel et donc limite  $\delta$  à des valeurs négatives. Afin d'étendre la variété de stœchiométrie en oxygène vers des valeurs de  $\delta$  positives, un dopage au lanthane a été effectué et l'influence de ce taux de dopage a été étudiée dans cette section. De plus, le dopage de  $Sr_2MnO_4$  par du lanthane augmentera la stabilité sous atmosphère réductrice ce qui pourrait permettre d'envisager ce type de matériaux pour des applications en tant qu'anode de SOFC.

### **2.1. Synthèses et analyses préliminaires de $La_{2-x}Sr_xMnO_{4+\delta}$ avec $0,7 \leq x \leq 1,0$**

Les échantillons de  $La_{2-x}Sr_xMnO_{4+\delta}$  ont été préparés par voie sol-gel en utilisant l'acide citrique et l'éthylène glycol comme agent de complexation et de polymérisation. Des quantités stœchiométriques de  $La_2O_3$ ,  $MnO$  et  $SrCO_3$  ont été dissoutes en milieu nitrique. L'acide citrique et l'éthylène glycol ont été ajoutés de telle sorte que le ratio molaire éthylène glycol : acide citrique : cation métallique soit de 4 : 2 : 1. Après évaporation du solvant la résine a été calcinée à 550 °C pendant une nuit. La poudre brune ainsi obtenue a été pastillée et frittée sous 5 % de  $H_2/N_2$  à 1200 °C pendant 12 h et refroidie à 4 °C/min. Comparé au composé précédent sans lanthane, le recuit sous hydrogène a été nécessaire. Dans le cas de  $Sr_2MnO_4$ , si on suppose que le composé se forme de manière stœchiométrique (ce qui est effectivement le cas [27]), le degré d'oxydation moyen du manganèse sera (+IV). Dans le cas de  $La_{2-x}Sr_xMnO_{4+\delta}$ , le fait d'ajouter un cation de valence +III sur le site A va diminuer la valence moyenne du manganèse. De la même manière si l'on suppose que le composé se forme de manière stœchiométrique (ce qui est quasiment le cas pour  $La_{1,2}Sr_{0,8}MnO_{4+\delta}$  [15]), le degré d'oxydation moyen du manganèse sera de (+II) à 20 % et de (+III) à 80 %, c'est pourquoi le recuit sous atmosphère réductrice a été nécessaire.

Du fait de cette stabilité sous atmosphère réductrice, l'estimation de la teneur initiale en oxygène par décomposition en atmosphère réductrice par ATG est impossible, c'est pourquoi une titration iodométrique a été effectuée sur tous les échantillons préparés.

Les affinements de Rietveld des données *ex situ* de DRX ont confirmé la pureté des composés  $La_{2-x}Sr_xMnO_{4+\delta}$  ( $0,7 \leq x \leq 1,0$ ). Ils peuvent être indexés dans le groupe d'espace  $I4/mmm$ . L'évolution des paramètres de maille en fonction de  $x$  est donnée dans la Figure 3-8 a).



**Figure 3-8.**  $La_{2-x}Sr_xMnO_{4+\delta}$  ( $0,7 \leq x \leq 1,0$ ) après synthèse – a) Evolution des paramètres de maille  $a$  (noir) et  $c$  (rouge) en fonction de  $x$  – b) Evolution des distances interatomiques dans la couche pérovskite  $Mn-O_{ax}$  (vert) et  $Mn-O_{eq}$  (bleu) en fonction de  $x$ .

L'augmentation de la quantité de strontium est accompagnée d'une diminution du volume de la maille (voir Tableau 3-5). Ces résultats indiquent que la variation de volume est principalement régie par la modification de la configuration électronique de l'ion Mn plutôt que de par l'évolution de rayons ioniques. Le cation  $Sr(+II)$  étant plus gros que le  $La(+III)$  (1,44 Å et 1,36 Å respectivement), l'augmentation de  $x$ , la quantité de strontium, induirait une augmentation monotone du volume.

Or d'après la titration iodométrique, l'augmentation de  $x$  favorise la stabilisation de degré d'oxydation plus faible pour le manganèse. Pour la composition  $x = 0,7$  l'échantillon est légèrement sur-stœchiométrique alors que pour  $x \geq 0,8$ , les échantillons sont déficitaires en oxygène. Le degré

d'oxydation du manganèse influe directement sur les distances interatomiques des octaèdres dans la couche pérovskite comme montré dans la Figure 3-8 b).

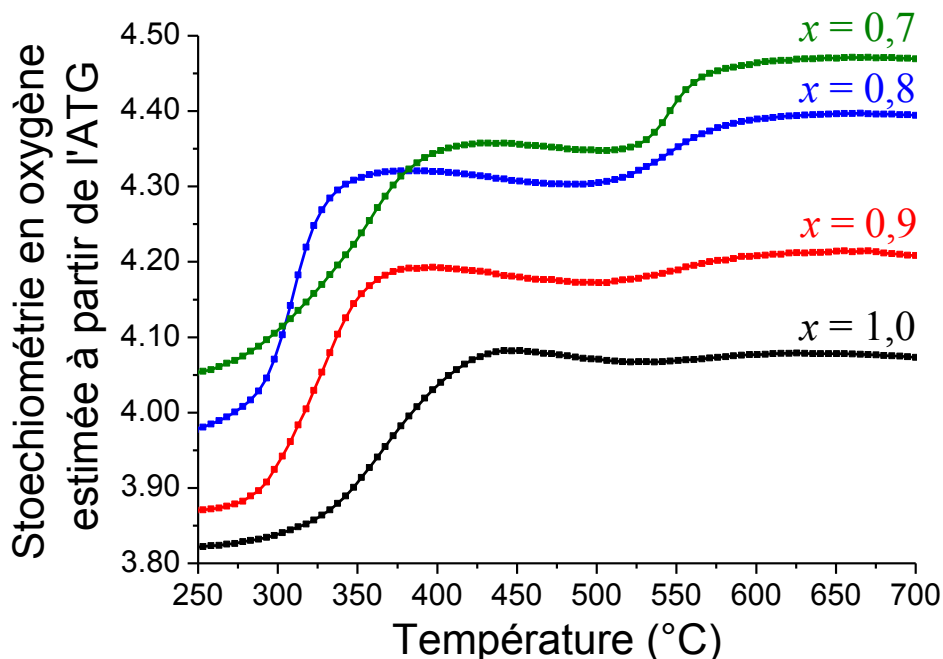
**Tableau 3-5. Stœchiométrie en oxygène (d'après la titration iodométrique), valence moyenne du manganèse et volume de la maille en fonction de la quantité de strontium ( $x$ ) dans  $La_{2-x}Sr_xMnO_{4+\delta}$ .**

Taux de Sr ( $x$ )	Stœchiométrie en oxygène	Valence moyenne de Mn	Volume ( $\text{\AA}^3$ )
0,7	4,05(4)	2,80	193,04(3)
0,8	3,96(4)	2,72	192,11(2)
0,9	3,87(4)	2,64	191,44(2)
1,0	3,82(4)	2,64	190,21(2)

Plus précisément, lorsque  $x$  augmente, le paramètre de maille diminue tandis que le paramètre  $c$  augmente de  $0,7 \leq x \leq 0,9$ , mais décroît au-dessus de  $x = 0,9$  bien que le volume de la maille diminue encore. Les lacunes en oxygène dans les composés de type  $K_2NiF_4$  sont bien connues pour être situées dans le plan équatorial des couches de type pérovskite comme dans le cas de  $Sr_2MnO_{4-\delta}$ . Par conséquent, comme la quantité de lacunes en oxygène augmente, une diminution du paramètre de maille du plan de base est prévue. Comme le montre la Figure 3-8 b) l'augmentation de la quantité de lacunes d'oxygène conduit à une diminution des distances interatomiques Mn-O dans la couche équatoriale. Par conséquent, la diminution du paramètre de maille du plan de base provient de l'augmentation du taux de lacunes sur le site équatorial. Le comportement dans la gamme  $0,7 \leq x \leq 0,9$  est conforme à ce qui a été observé précédemment dans [14]. Pour les échantillons  $x = 0,8$  et  $x = 1,0$  les paramètres de maille sont compatibles avec une étude précédente [8]. Cependant aucune explication pour le comportement singulier de la composition  $x = 1,0$  en ce qui concerne la diminution du paramètre  $c$  entre  $x = 0,9$  et  $x = 1,0$  n'a encore été trouvée.

## 2.2. Comportement en conditions d'oxydation de $La_{2-x}Sr_xMnO_{4+\delta}$ avec $0,7 \leq x \leq 1,0$

Une ATG préliminaire a permis d'évaluer le comportement global de la série d'échantillons en conditions d'oxydation. Pour chaque composé, environ 100 mg d'échantillon ont été chauffés à la vitesse de  $1^\circ\text{C}/\text{min}$  dans un flux d'oxygène de 40 ml/min jusqu'à  $700^\circ\text{C}$ . Les courbes résultantes sont montrées dans la Figure 3-9.



**Figure 3-9. Stœchiométrie en oxygène dans  $La_{2-x}Sr_xMnO_{4+\delta}$  ( $0,7 \leq x \leq 1,0$ ) estimée à partir des données ATG avec un débit d'oxygène de 40 ml/min et une rampe de chauffe de  $1^\circ\text{C}/\text{min}$ .**

L'ATG permet de montrer que l'oxydation se fait en deux étapes : une première oxydation rapide se produit entre l'ambiante et  $500^\circ\text{C}$  et une autre se produit au-delà de  $500^\circ\text{C}$ . Même si globalement un comportement similaire semble émerger de ces courbes des singularités sont à souligner. Lors de la première étape d'oxydation, les vitesses de prise de masse observées pour les composés allant de  $x = 0,8$  à  $x = 1,0$  sont similaires. Le composé  $x = 0,7$  se distingue par une vitesse d'oxydation plus faible. En effet, ce dernier étant légèrement sur-stœchiométrique après synthèse, l'oxydation se trouve moins favorisée comparée aux autres composés initialement déficitaires. Lors de la deuxième étape, on observe, après une légère diminution du taux d'oxygène, une deuxième



prise d'oxygène. Cette deuxième prise de masse est d'autant plus importante que le taux de lanthane est élevé. Pour les structures de type  $K_2NiF_4$ , même lorsqu'elles sont préparées sous haute pression ou par oxydation électrochimique les valeurs de  $\delta$  ne dépassent pas 0,32 : jusqu'à  $\delta = 0,25$  pour  $La_2NiO_{4+\delta}$  [28],  $\delta = 0,25 - 0,32$  pour  $La_2CoO_{4+\delta}$  [29, 30], et  $\delta = 0,10 - 0,18$  for  $La_2CuO_{4+\delta}$  [31] donc il est important de noter ici que de telles stœchiométries en oxygène sont inédites. Le Tableau 3-6 indique la stœchiométrie en oxygène extraite à partir de l'ATG de chaque plateau et la température associée.

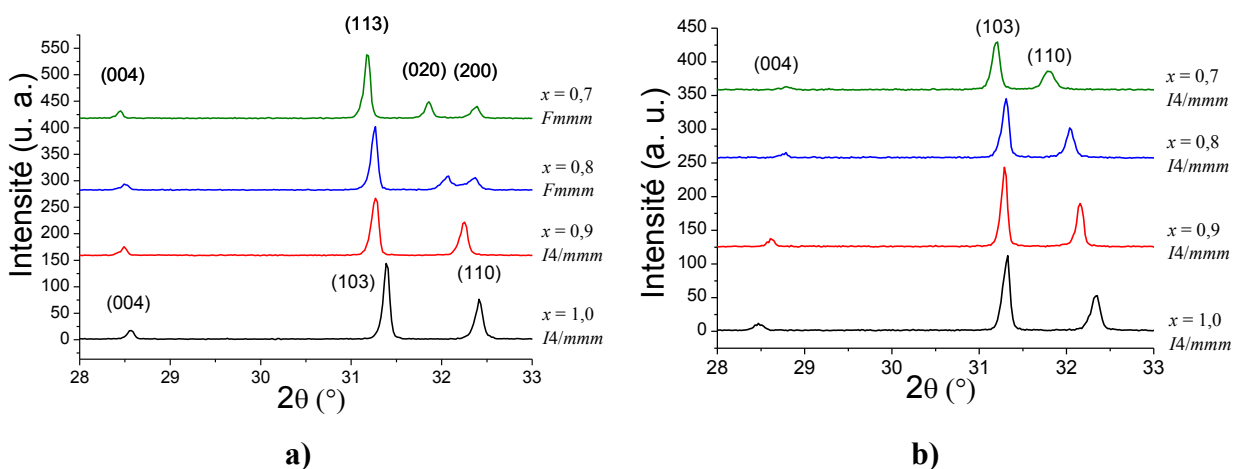
**Tableau 3-6. Teneur en oxygène ainsi que la température associée estimée à partir de l'ATG pour la première et la deuxième étape d'oxydation, ainsi que pour la légère perte intermédiaire.**

Taux de Sr (x)	1 <sup>ère</sup> étape d'oxydation	Diminution intermédiaire	2 <sup>ème</sup> étape d'oxydation
<b>0,7</b>	$\delta = 0,35$ à $T = 475$ °C	$\delta = 0,34$ à $T = 525$ °C	$\delta = 0,47$ à $T = 650$ °C
<b>0,8</b>	$\delta = 0,32$ à $T = 350$ °C	$\delta = 0,32$ à $T = 475$ °C	$\delta = 0,40$ à $T = 650$ °C
<b>0,9</b>	$\delta = 0,19$ à $T = 400$ °C	$\delta = 0,17$ à $T = 500$ °C	$\delta = 0,21$ à $T = 650$ °C
<b>1,0</b>	$\delta = 0,08$ à $T = 450$ °C	$\delta = 0,06$ à $T = 550$ °C	$\delta = 0,07$ à $T = 650$ °C

Après une première évaluation *via* les prises de masse du comportement des composés en oxydation, l'analyse structurale *ex situ* a été effectuée en chauffant au four tous les échantillons à 350 °C pendant 12 h sous atmosphère d'oxygène puis en les refroidissant à température ambiante pour une caractérisation par DRX subséquente. Ensuite, la température de recuit a été augmentée progressivement de 50 °C jusqu'à 550 °C (soit 5 recuits par échantillon).

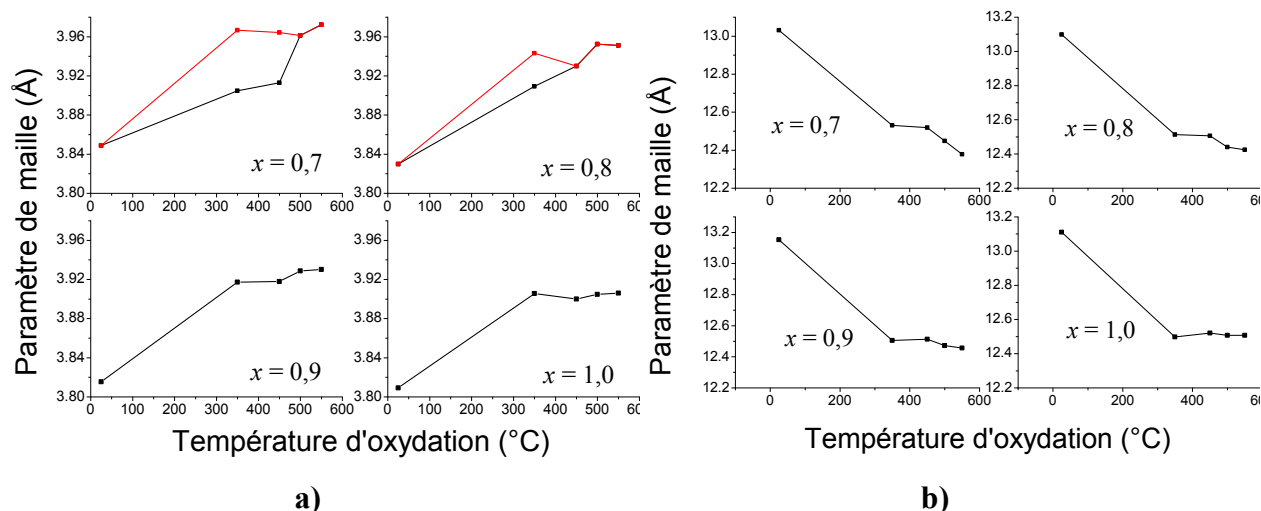
Les diffractogrammes collectés *ex situ* après l'oxydation à 350 °C, montrés dans la Figure 3-10 a), révèlent que seuls les composés avec  $x = 0,7$  et  $0,8$  présentent une distorsion orthorhombique. Il est courant que les structures de type  $K_2NiF_4$  ayant une sur-stœchiométrie importante cristallisent dans une symétrie orthorhombique à température ambiante. C'est le cas par exemple de certains cuprates et nickelates qui cristallisent par exemple dans le groupe d'espace *Bmab* [32-35]. L'utilisation de ce groupe d'espace permet de décrire les rotations coopératives des octaèdres de la couche pérovskite induites par la répulsion stérique entre l'oxygène interstitiel et l'oxygène apical des octaèdres. Cependant, les données de DRX de laboratoire n'ont fourni aucune preuve de l'existence de pics supplémentaires correspondant au groupe d'espace *Bmab*, donc le groupe

d'espace  $Fmmm$  plus symétrique a été choisi. Ce groupe d'espace moyenne les éventuels tilts des octaèdres par une structure « idéale » où les octaèdres sont alignés le long de l'axe  $[001]$  ce qui n'exclue pas des tilts localisés. Il apparaît que les échantillons avec  $x = 1,0$  et  $0,9$  recuits à  $350\text{ °C}$  restent quadratiques. Tous les échantillons sont caractérisés par une expansion du plan de base et une contraction du paramètre  $c$  comme précédemment observé pour  $x = 0,8$  [15]. Seules les compositions monophasées sont présentées ici cependant il convient de souligner que les échantillons oxydés à des températures inférieures à  $350\text{ °C}$  donnent lieu à des compositions biphasées, ce qui laisse penser que la première étape d'oxydation consiste en une transition de phase du premier ordre.



**Figure 3-10.** Partie des diffractogrammes de  $La_{2-x}Sr_xMnO_{4+\delta}$  ( $0,7 \leq x \leq 1,0$ ) collectés à température ambiante après recuit sous oxygène a) à  $350\text{ °C}$  et b)  $550\text{ °C}$ .

La distorsion orthorhombique est observée uniquement pour  $x = 0,7$  et  $0,8$  après chauffage à  $350\text{ °C}$ , elle est donc clairement induite par une valeur plus élevée de  $\delta$  ( $> 0,20$ ) comparé aux échantillons  $x = 0,9$  et  $1,0$ . Après la seconde étape d'oxydation, entre  $450$  et  $550\text{ °C}$ , on observe une diminution du paramètre  $c$  concomitante avec une expansion du plan de base et toutes les structures semblent être quadratiques, groupe d'espace  $I4/mmm$ , comme montré dans la Figure 3-10 b). L'évolution structurale au travers des paramètres de maille en fonction de la température d'oxydation *ex situ* est donnée dans la Figure 3-11.



**Figure 3-11.** Evolution des paramètres de maille (dans le groupe d'espace  $I4/mmm$ ) à température ambiante de  $La_{2-x}Sr_xMnO_{4\pm\delta}$  ( $0,7 \leq x \leq 1,0$ ) en fonction de la température à laquelle ils ont été oxydés *ex situ* pendant 12 h – a) Paramètres de maille du plan de base, b) Paramètre  $c$ .

### 2.3. Conclusions

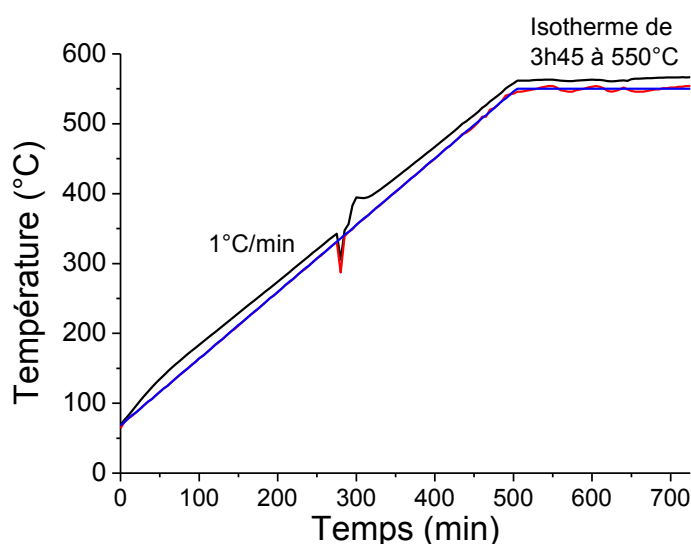
Le dopage au lanthane de la composition  $Sr_2MnO_4$  avait pour objectif de permettre l'insertion d'oxygène interstitiel. Pour les composés  $x = 0,7$  et  $0,8$ , le taux atteint respectivement de  $0,40$  et  $0,47$  est le plus élevé jamais observé dans les structure de type  $K_2NiF_4$ . De plus, l'oxydation induit un comportement complexe puisque dans le cas des composés  $x = 0,7$  et  $0,8$ , comportant le plus d'oxygène interstitiel, une transition de phase *a priori* du premier ordre vers une phase orthorhombique est observée et par la suite, cette phase orthorhombique va transiter vers une symétrie quadratique. Cette deuxième transition s'accompagne d'une deuxième prise d'oxygène compte tenu des données ATG.

### 3. Etude structurale *in situ* par NPD de $La_{1,2}Sr_{0,8}MnO_{4+\delta}$ en condition d'oxydation et mesures magnétiques

#### 3.1. Oxydation de $La_{1,2}Sr_{0,8}MnO_{4+\delta}$ étudiée *in situ* par NPD

Dans cette section, la composition  $x = 0,8$  sera étudiée par NPD *in situ* afin d'accéder aux informations qualitatives sur les différentes transitions structurales induites par les variations de stœchiométrie dans le but compléter l'étude *ex situ* précédemment réalisée sur le même composé par Li *et al.* [15]. De plus, l'étude de la susceptibilité magnétique sera effectuée pour mettre en valeur les différences éventuelles entre la phase partiellement oxydée orthorhombique et la phase complètement oxydée quadratique.

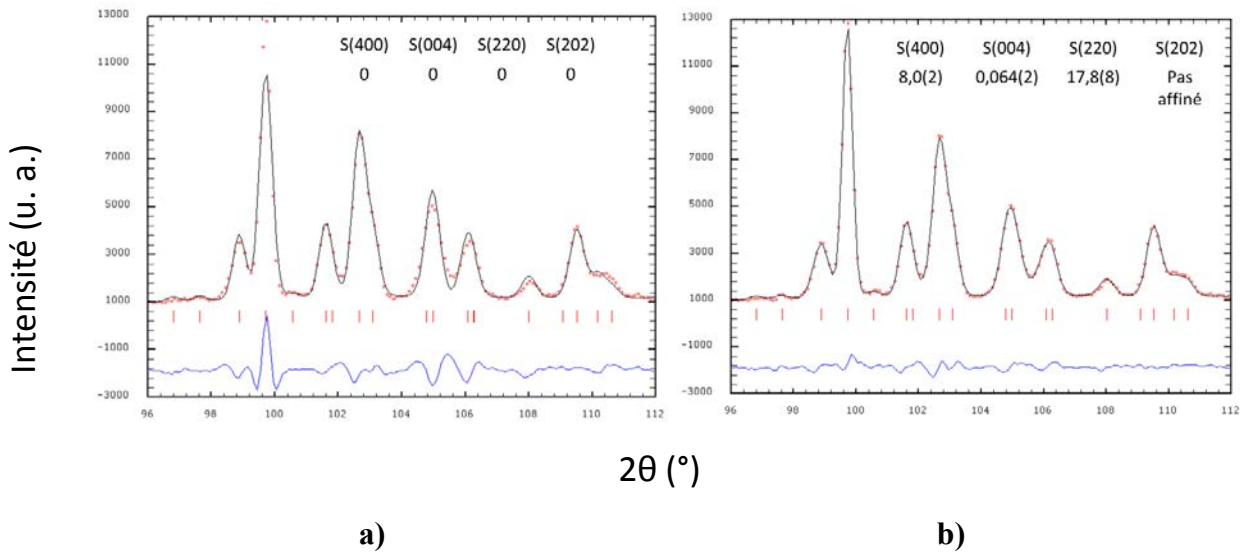
L'expérience de NPD a été effectuée sur le diffractomètre D20 dans les mêmes conditions que pour  $Sr_2MnO_4$  tant en termes de réglage du diffractomètre que pour les temps de collecte de données. Le traitement thermique utilisé pour oxyder l'échantillon et pouvoir ainsi suivre *in situ* en temps réel cette oxydation est décrit dans la Figure 3-12. Les diffractogrammes ont été collectés toutes les 5 minutes ce qui nous donne pour une rampe de  $1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  une « résolution thermique » de  $5\text{ }^{\circ}\text{C}$  par diffractogrammes. Pour s'assurer de la complète réduction du composé avant oxydation, un premier cycle rapide de chauffage  $950\text{ }^{\circ}\text{C}$  sous hydrogène a été réalisé.



**Figure 3-12.** Cycle d'oxydation sous flux d'oxygène pur – La ligne bleue représente le profil de température souhaité, les lignes rouge et noire représentent les mesures des deux thermocouples. Les anomalies détectées autour de  $350\text{ }^{\circ}\text{C}$  sont dues au changement de mode de chauffage du four.

### 3.1.1. Structure du composé à l'ambiante

Les affinements de Rietveld ont été faits de la même manière que pour  $Sr_2MnO_4$ . De plus, afin de parvenir à un bon accord entre les diffractogrammes mesurés et calculés un effet d'élargissement anisotrope (dépendant des indices des réflexions) des pics de diffraction a été ajouté sur la base du modèle de Stephens [36]. Cet élargissement anisotrope est dû à des contraintes microstructurales qui peuvent être interprétés comme des fluctuations statiques des paramètres de maille [37]. Ce phénomène se produit notamment dans les oxydes possédant des structures en couches en raison de défauts structuraux locaux ou étendus. Dans le cas de  $La_{1,2}Sr_{0,8}MnO_{4+\delta}$  ces contraintes peuvent par exemple provenir des lacunes en oxygène ou de la présence de deux cations de tailles différentes sur le même site répartis de manière aléatoire ce qui correspond à des défauts locaux moyennés sur l'ensemble de l'échantillon.



**Figure 3-13. Diagramme de Rietveld de  $La_{1,2}Sr_{0,8}MnO_{3,96(2)}$  à 65 °C (groupe d'espace :  $I4/mmm$ ) après le premier cycle de réduction rapide : a) sans modèle de contraintes microstructurales ; b) en utilisant le modèle de Stephens pour les contraintes.**

L'utilisation de ce modèle d'élargissement anisotrope des raies pour modéliser les contraintes permet d'améliorer la qualité de l'affinement :

- i. Sans contrainte microstructurale :  $R_{Bragg} = 2,91 \%$ ,  $R_p = 10,4 \%$ ,  $R_{wp} = 8,84 \%$ ,  $\chi^2 = 7,78$ .
- ii. Avec contraintes microstructurales :  $R_{Bragg} = 2,43 \%$ ,  $R_p = 7,27 \%$ ,  $R_{wp} = 6,06 \%$ ,  $\chi^2 = 3,82$  avec  $S_{400} = 8,0(2)$ ,  $S_{004} = 0,064(2)$ ,  $S_{220} = 17,8(8)$  et  $S_{202} = 0$  (non affiné).

**Tableau 3-7. Paramètre structuraux à 65 °C de  $La_{1,2}Sr_{0,8}MnO_{3,96(2)}$  obtenus à partir de la NPD.**

Atomes	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$B_{iso} (\text{\AA}^2)$	Occupation
<b>La/Sr</b>	0	0	0,3571(1)	0,65(2)	0,6/0,4
<b>Mn</b>	0	0	0	0,42(3)	1
<b>O<sub>ax</sub></b>	0	0	0,1745(2)	0,92(3)	1*
<b>O<sub>eq</sub></b>	0	0,5	0	0,75(2)	0,98(1)

Groupe d'espace  $I4/mmm$  (N° 139) :  $a = 3,83188(6) \text{ \AA}$ ,  $c = 13,0863(3) \text{ \AA}$ , (\*) valeur fixée.

Les diffractogrammes collectés à l'ambiante sur le composé après synthèse montrent bien un composé sans impureté et monophasé. L'affinement de Rietveld a donc pu être fait en utilisant une seule phase quadratique de groupe d'espace  $I4/mmm$ . Les coordonnées structurales sont listées dans le Tableau 3-7. L'affinement de l'occupation de l'oxygène équatorial ( $O_{eq}$ ) a donné une valeur très légèrement supérieure à 1, indiquant l'absence de lacune d'oxygène et a été ramené à 1,00. Les paramètres de maille  $a = 3,83188(6) \text{ \AA}$  et  $c = 13,0863(3) \text{ \AA}$ , bien que légèrement supérieurs à cause de la température de la collecte de NPD (65 °C), sont comparables avec ceux déterminées par Li *et al.* [15] à partir de DRX sur le matériau préparé à 1200 °C sous 10 % de  $H_2/N_2$  pendant 12 h.

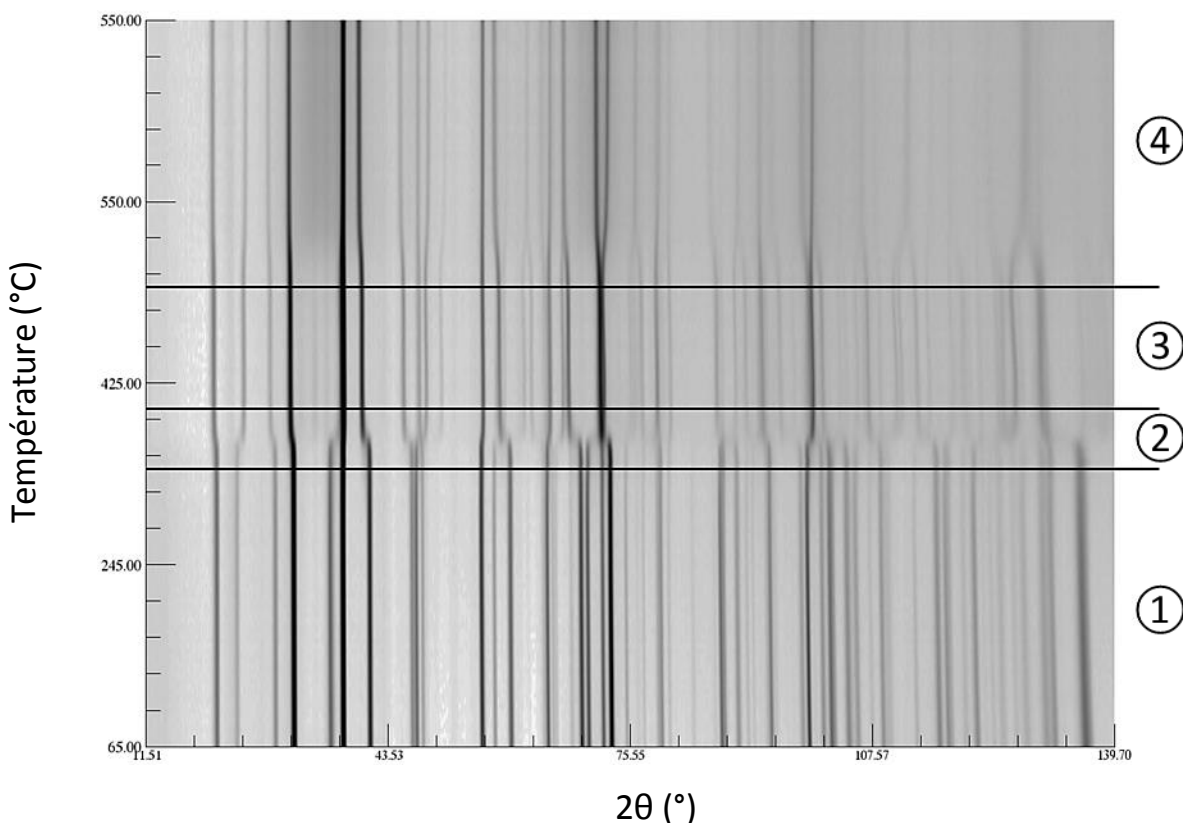
### 3.1.2. Oxydation sous oxygène suivie par NPD

Une vue d'ensemble des données est représentée Figure 3-14. Une description plus détaillée sera faite dans les sous-sections suivantes cependant on peut d'ores et déjà extraire qualitativement le comportement thermique de  $La_{1,2}Sr_{0,8}MnO_{4+\delta}$  dans ces conditions d'oxydation. On observe quatre plages distinctes :

- Dans la première région, allant de 65 °C à environ 300 °C, tous les pics peuvent être attribués à la phase initiale réduite  $La_{1,2}Sr_{0,8}MnO_{3,96(2)}$ .
- Dans la deuxième région, allant de 300 °C à environ 400 °C, on observe une transition structurale impliquant deux phases.
- Dans la troisième région, allant de 400 °C à environ 500 °C, les pics de diffraction peuvent être attribués à la phase oxydée résultante de la transition ii.

- iv. Dans la dernière région, allant de 500 °C à l'isotherme de 550 °C, une variation non linéaire des paramètres de maille ainsi qu'une augmentation inhomogène du bruit de fond sont observées.

Les plages de température à laquelle se produisent les changements structuraux sont cohérentes avec celles des prises de masse mesurées par ATG et des transitions structurales observées *ex situ*. L'analyse en détails des diffractogrammes va permettre une étude quantitative des phénomènes structuraux mis en jeu.



**Figure 3-14. Photo en 2D des diffractogrammes pendant le chauffage sous  $O_2$  en fonction de la température. Les pixels sombres correspondent à une intensité forte.**

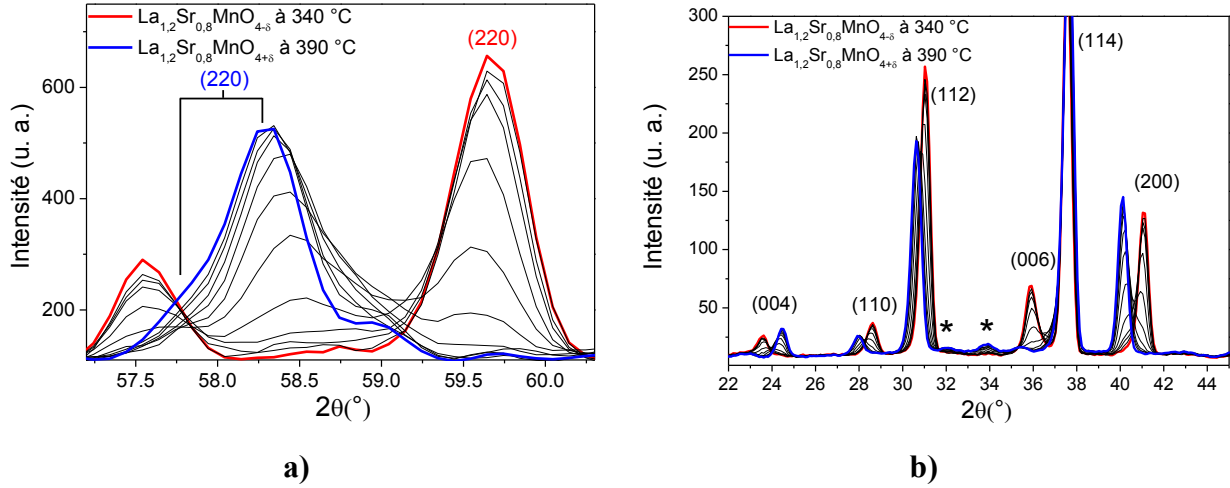
#### 4.1.1.1. Oxydation suivie par NPD entre 65 °C et 410 °C : parties ① et ②

Entre 65 °C et 300 °C tous les pics peuvent être attribués à la phase initiale réduite  $La_{1,2}Sr_{0,8}MnO_{4-\delta}$ . L'affinement séquentiel des données de diffraction montre une expansion linéaire des paramètres de maille, alors que dans le même temps les lacunes présentes initialement sur le site équatorial (cf. Tableau 3-7) se remplissent progressivement à partir de 250 °C. A 300 °C ces lacunes ont toutes disparues, on arrive donc à la composition stœchiométrique  $La_{1,2}Sr_{0,8}MnO_{4,00(2)}$ .

Entre 300 °C et 400 °C, l'affinement en n'utilisant qu'une seule phase se détériore. La Figure 3-15 montre l'évolution des diagrammes bruts dans cette gamme de température (certains diffractogrammes ont été omis pour plus de lisibilité).

L'oxydation de  $La_{1,2}Sr_{0,8}MnO_{4,00(2)}$  se fait par une transition de phase du premier ordre impliquant une coexistence de phase. Après transition, la phase oxydée a pu être indexée en première approximation de manière quadratique avec des paramètres  $a$  et  $c$  respectivement plus grand et plus petit que la phase initiale. Cette évolution est en accord avec ce qui a été observé précédemment [15]. Cependant, comme montré sur la Figure 3-15 a) (courbe bleue) un épaulement est observé à gauche du pic (220) incompatible avec une symétrie quadratique. De plus, deux pics supplémentaires à 32,1 ° et 33,7 °2 $\theta$  sont observés comme montrés sur la Figure 3-15 b) (courbe bleue). Ces deux caractéristiques subtiles rendent la symétrie quadratique inappropriée pour modéliser la structure de la phase oxydée.





**Figure 3-15.** Partie des diffractogrammes bruts de  $La_{1.2}Sr_{0.8}MnO_{4+\delta}$  dans la gamme de température 340 – 390 °C. L’avancement de la réaction d’oxydation peut être suivie par l’intermédiaire de la croissance des pics attribués à la phase stœchiométrique (en rouge) et de la phase oxydée (en bleu). Tous les pics sont indexés avec  $I4/mmm$  pour plus de clarté, les pics supplémentaires sont marqués (\*).

En tenant compte de ces deux caractéristiques observées à 390 °C le groupe d’espace  $Bmab$  semble plus pertinent pour modéliser la structure. En effet, ce groupe d’espace orthorhombique permet de modéliser la distorsion dans le plan de base traduite par l’épaulement sur la raie (220) montré dans la Figure 3-15 a) (courbe bleue), de plus le centrage de type  $B$  permet d’indexer les pics supplémentaires à 32,1 et 33,7 ° $2\theta$  observés comme montré sur la Figure 3-15 b) (courbe bleue).

D’un point de vue structural, les paramètres de maille du groupe d’espace  $Bmab$  est relié à la maille quadratique  $I$  initiale par une transformation :  $a\sqrt{2} \times a\sqrt{2} \times c$ . A environ 410 °C, la transition structurale est terminée, et les pics attribués à la phase orthorhombique oxydée sont présents. La présence d’une seule phase permet une analyse plus précise : l’affinement de Rietveld est devenu possible en utilisant le bon groupe d’espace  $Bmab$ . Le taux d’occupation élevé du site interstitiel d’oxygène favorise la symétrie orthorhombique dans cette gamme de température due à la répulsion stérique entre l’oxygène apical et interstitiel observée dans les cuprates et nickelates [32-35]. L’affinement de Rietveld utilisant ce modèle structural a donné les résultats listés dans le Tableau 3-8.

**Tableau 3-8. Paramètre structuraux de  $La_{1,2}Sr_{0,8}MnO_{4,30(1)}$  obtenus à partir de NPD à 410 °C**

Atomes	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$\beta_{11} \times 10^4$	$\beta_{22} \times 10^4$	$\beta_{33} \times 10^4$	$\beta_{23} \times 10^4$	$\beta_{12} \times 10^4$	$B_{iso} (\text{\AA}^2)$	Occ.
<b>La/Sr</b>	0	0	0,3558(1)	144(10)	128(11)	23(1)	-	-	-	0,6/0,4
<b>Mn</b>	0	0	0	81(20)	69(22)	18(2)	-	-	-	1
<b>O<sub>ax</sub></b>	0	0,027(1)	0,1589(2)	409(27)	496(34)	30(1)	-13(10)		-	1*
<b>O<sub>eq</sub></b>	0,25	0,25	-0,003(1)	145(14)	121(15)	60(1)	-	11(5)	-	1*
<b>O<sub>int</sub></b>	0,25	0,25	0,263(1)	-	-	-	-	-	1,4(3)	0,148(4)

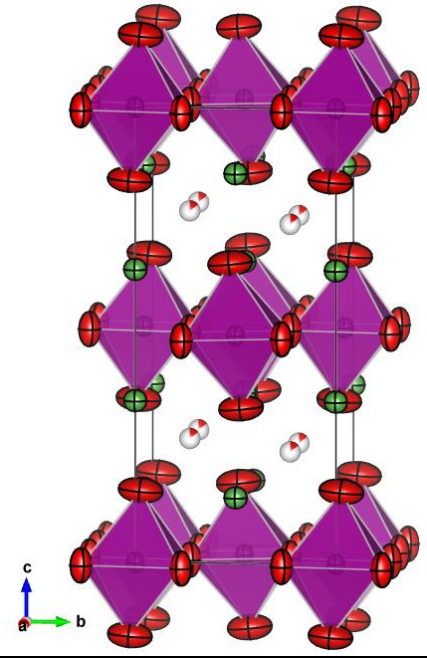
Groupe d'espace  $Bmab$  (N° 64):  $a = 5,5514(2) \text{ \AA}$ ,  $b = 5,5712(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 12,6364(2) \text{ \AA}$ ,  $R_{Bragg} = 5,55 \%$ ,  $R_p = 9,42 \%$ ,  $R_{wp} = 7,1 \%$ ,  $\chi^2 = 3,24$ ; (\*) valeur fixée.

Le Tableau 3-9 liste les distances interatomiques de la phase stœchiométrique et de la phase oxydée. Bien que les distances soient obtenues à des températures différentes, les variations sont bien supérieures comparées à l'expansion thermique pure estimée à  $13(2) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  à partir du premier cycle rapide sous hydrogène. Bien que la symétrie orthorhombique n'ait pas été mise en évidence lors de l'oxydation réalisée *ex situ* par Li *et al.* [15], l'évolution générale des paramètres de maille est en accord avec ce qui a été observé précédemment [15]. En effet, l'oxydation résulte en une expansion des paramètres de maille du plan de base et une contraction du paramètre  $c$ .

La comparaison des distances interatomiques dans le Tableau 3-9 indique que la variation des paramètres de maille après oxydation est induite par la compression axiale substantielle des octaèdres (Mn-O<sub>ax</sub> passe de 2,279(1) Å à 2,017(2) Å) et l'expansion équatoriale (Mn-O<sub>eq</sub> passe de 1,9209(2) Å à 1,9664(2) Å). De plus, l'une des distances O<sub>ax</sub>-O<sub>int</sub> est significativement augmentée (2,371(5) contre 2,184(4) Å) permettant intercalation topotactique de l'oxygène interstitiel.

**Tableau 3-9, Distances interatomiques de  $La_{1,2}Sr_{0,8}MnO_{4,00(2)}$  à 300 °C et  $La_{1,2}Sr_{0,8}MnO_{4,30(2)}$  à 400 °C. La maille cristalline de groupe d'espace  $Bmab$  est également montrée.**

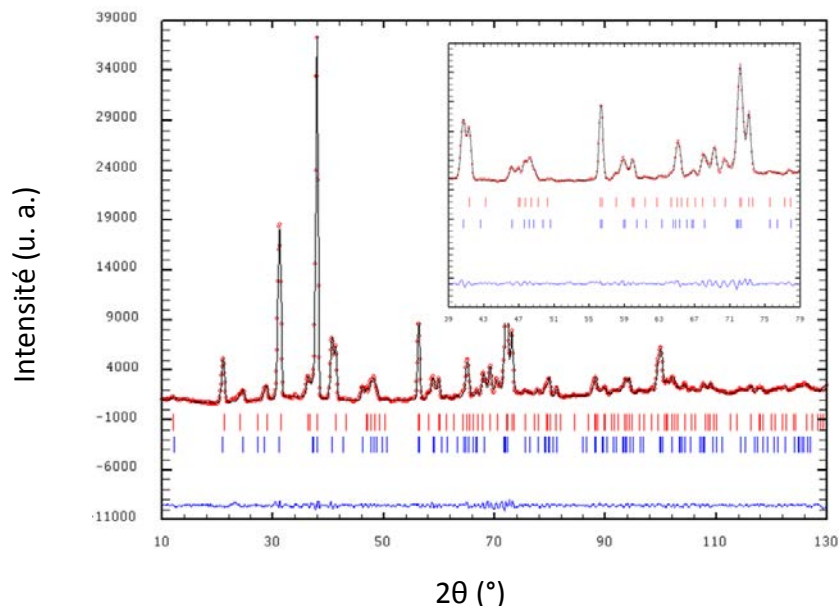
Atomes	Distances	Distances
	interatomiques dans $La_{1,2}Sr_{0,8}MnO_{4,00(2)}$ (Å)	interatomiques dans $La_{1,2}Sr_{0,8}MnO_{4,30(1)}$ (Å)
La/Sr - O <sub>int</sub>	2,3777(6)*	2,3780(9)
La/Sr - O <sub>ax</sub>	2,403(2)**	2,490(3)
La/Sr - O <sub>eq</sub>	2,6876(7)	2,658(7)
O <sub>ax</sub> - O <sub>int</sub>	2,184(4)*	2,371(5) et 2,189(4)
O <sub>eq</sub> - O <sub>int</sub>	3,2809(1)*	3,193(1)
Mn - O <sub>ax</sub>	2,279(1)	2,017(2)
Mn - O <sub>eq</sub>	1,9209(2)	1,9664(2)



\*L'oxygène interstitiel n'a pas été détecté ; un atome fictif a été introduit pour calculer les distances  
 - \*\*Distance La/Sr-O<sub>ax</sub> la plus courte (le long de l'axe  $c$ ).

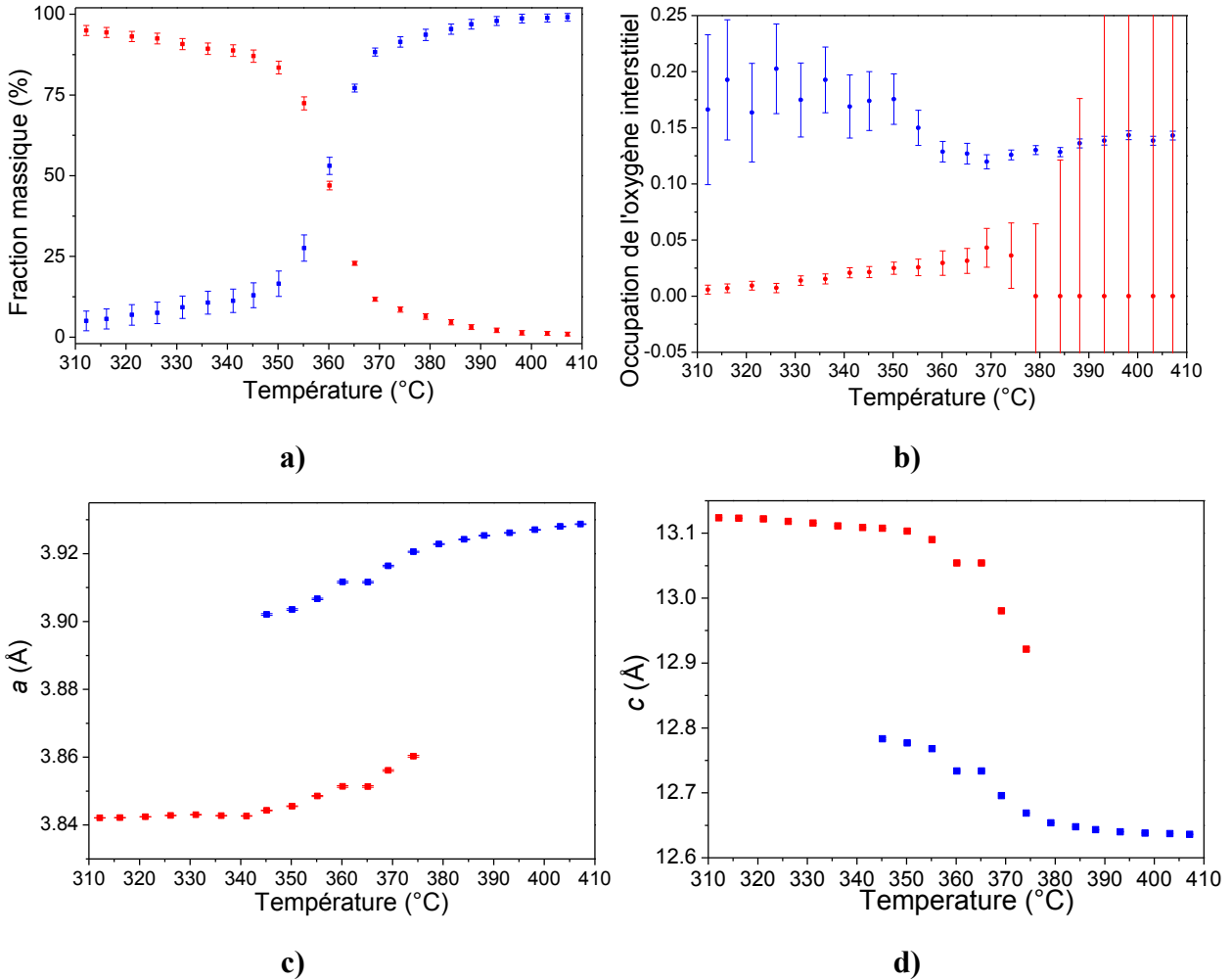
Après avoir analysé les états de départ et d'arrivée de cette transition structurale, l'affinement de Rietveld en mode séquentiel permet de suivre l'évolution de ces deux phases tout au long de la réaction d'intercalation.

Sur la plage de température de 310 °C et 410 °C l'affinement de Rietveld en mode séquentiel a été tenté en utilisant la phase quadratique initiale et la phase orthorhombique  $Bmab$  mais les affinements demeuraient instables. Donc, en raison de la faible différence entre les paramètres  $a$  et  $b$  et la faible intensité des pics de surstructure de la phase  $Bmab$ , la deuxième phase (oxydée) a pu être raisonnablement approximée en supposant un modèle quadratique avec un modèle microstructural anisotrope. De plus, étant donné le faible taux d'occupation sur le site interstitiel, les ADP des sites interstitiels ont été contraints à la valeur de celui de l'oxygène équatorial de leur phase respective. La Figure 3-16 montre la bonne convergence de l'affinement de Rietveld sur la base de ces hypothèses.



**Figure 3-16. Affinement de Rietveld pour  $La_{1.2}Sr_{0.8}MnO_{4+\delta}$  à 360 °C en utilisant deux phases quadratiques. Les marqueurs rouges correspondent à la phase stœchiométrique quadratique ( $I4/mmm$ ) et les marqueurs bleus à la phase orthorhombique oxydée approximée comme une deuxième phase quadratique ( $I4/mmm$ ).**

La variation en fonction de la température de la fraction massique, du taux d'occupation de l'oxygène interstitiel et des paramètres de maille dans le cadre de l'approximation susmentionnée sont montrés sur la Figure 3-17 (les courbes rouge et bleu représentent respectivement la phase stœchiométrique et oxydée). La phase oxydée subit une contraction axiale et une expansion équatoriale importante. Par exemple, si on considère le modèle à 360 °C, où le rapport des deux phases est d'environ 50 : 50, les paramètres de maille de la phase stœchiométrique sont  $a = 3,8514(5)$  Å et  $c = 13,054(2)$  Å tandis que ceux de la phase oxydée sont  $a = 3,9116(5)$  Å et  $c = 12,733(2)$  Å (en supposant une symétrie  $I4/mmm$ ). Ces valeurs reflètent une compression axiale de 2,5 % et une expansion basale de 1,6 %.



**Figure 3-17. Résultats obtenus à partir des affinements de Rietveld séquentiels en supposant la coexistence de deux phases quadratiques de groupe d'espace  $I4/mmm$  : en rouge la phase stœchiométrique et en bleue la phase oxydée – En fonction de la température : a) la fraction massique, b) taux d'occupation de l'oxygène interstitiel, c) paramètre de maille  $a$  et d) paramètre de maille  $c$ .**

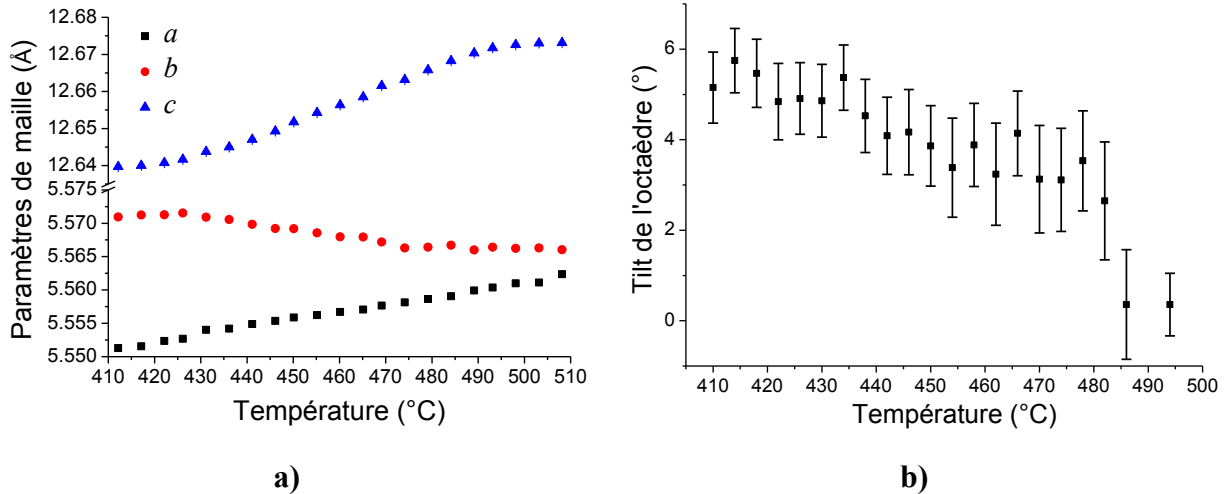
Comme visible sur la Figure 3-17 b), le taux d'occupation de l'oxygène interstitiel dans la phase initiale reste largement inférieur à celui dans la phase oxydée. Aux *extrema* de la gamme de température il faut noter que les valeurs du taux d'occupation de l'oxygène interstitiel ne sont pas fiables en raison de la contribution négligeable de l'une des deux phases, un intervalle de confiance entre 350 – 370 °C où la contribution pour chaque phase est supérieure à 20 % peut donc être défini. Dans cet intervalle de confiance, le taux d'occupation de l'oxygène interstitiel dans la phase initiale n'est pas supérieur à 0,04(5), tandis que dans la phase oxydée, il reste à peu près constant à environ

0,13(1) correspondant à une composition en oxygène  $\delta = 0,26(2)$ . En conséquence, la séparation de phase qui se produit sur l'intervalle de température de 300 à 400 °C peut être attribuée à l'existence d'un gap de miscibilité en ce qui concerne la stœchiométrie en oxygène dans la plage de  $0,08 < \delta < 0,26$ . Un tel phénomène se produit lorsqu'en fonction d'un paramètre (ici la température), la solubilité d'un des deux constituants décroît au détriment de l'autre. Une telle séparation de phases est courante dans les oxydes en ce qui concerne la stœchiométrie en oxygène et est compatible avec le comportement structural d'autres oxydes de type  $K_2NiF_4$  par exemple,  $La_2NiO_{4+\delta}$  avec  $0,05 < \delta < 0,12$  [33, 38],  $La_2CoO_{4+\delta}$  avec  $0,18 < \delta < 0,25$  [29] et  $La_2CuO_{4+\delta}$  avec  $0,02 < \delta < 0,12$  [34].

### 3.1.3. Oxydation suivie par NPD entre 410 °C et 550 °C : parties ③ et ④

A la fin de la première étape d'oxydation, la stœchiométrie correspond à  $La_{1,2}Sr_{0,8}MnO_{4,30(1)}$ . Comme nous le verrons ci-après, la phase HTT (pour *High Temperature Tetragonal*) du composé oxydé est stabilisée au-dessus d'environ 500 °C [39-41].

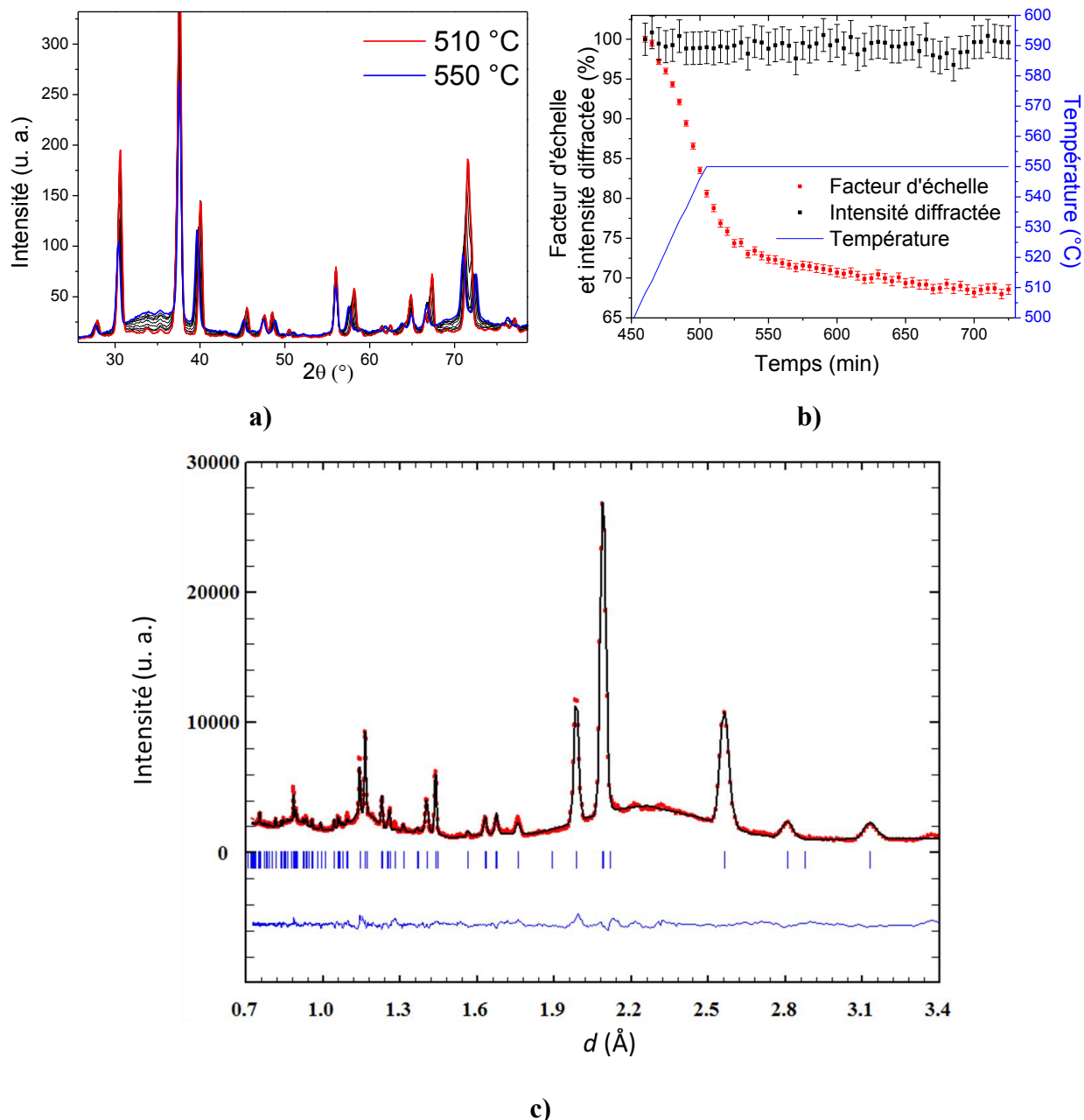
L'évolution de la phase oxydée dans l'intervalle de température de 410 à 520 °C a été étudiée par affinements de Rietveld séquentiels dans le groupe d'espace  $Bmab$ . La variation des paramètres de maille dans cette plage de température est représentée sur la Figure 3-18 a). L'axe  $c$  subit une elongation mineure attribuée à la dilatation thermique et les paramètres de maille  $a$  et  $b$  tendent progressivement à converger vers la même valeur. L'orthorhombicité disparaît à environ 510 °C. Le tilt des octaèdres est également progressivement réduit, comme le montre la Figure 3-18 b), l'intensité des pics de superstructure à 32,1 et 33,7 °2 $\theta$  a diminué. À 520 °C, la transformation est terminée et la phase supposée quadratique ou pseudo-quadratique est indexé avec le groupe d'espace  $I4/mmm$ . Il est important de souligner que ces transitions de phase vers des symétries HTT sont assez courantes dans les oxydes de type  $K_2NiF_4$  [42-45].



**Figure 3-18. Evolution en fonction de la température dans la gamme de température 410 - 510 °C (phase oxydée orthorhombique) de a) les paramètres de maille et b) du tilt des octaèdres.**

Dans la plage de température suivante, entre 510 °C et l'isotherme à 550 °C, les affinements en mode séquentiel ont été faits en utilisant le groupe d'espace  $I4/mmm$ . Un fait inattendu se produit : après la transition vers la phase quadratique oxydée  $La_{1,2}Sr_{0,8}MnO_{4,30(2)}$  l'augmentation de la température induit une diminution de l'intensité des pics de Bragg combinée à la croissance de deux « bosses » à 34 et 72 °2 $\theta$  montrées dans la Figure 3-19 a).

Après cette augmentation du bruit de fond, aucun pic qui pourrait être attribué à un produit de décomposition n'est observé ce qui permet *a priori* d'écarter l'hypothèse d'une décomposition. L'intensité diffusée totale, calculée en intégrant la totalité du diffractogramme, reste constante alors que le facteur d'échelle chute de 30 % comme montré dans la Figure 3-19 b) ce qui permet d'écarter l'hypothèse d'un problème technique comme l'affaissement de l'échantillon par rapport au faisceau de neutrons.



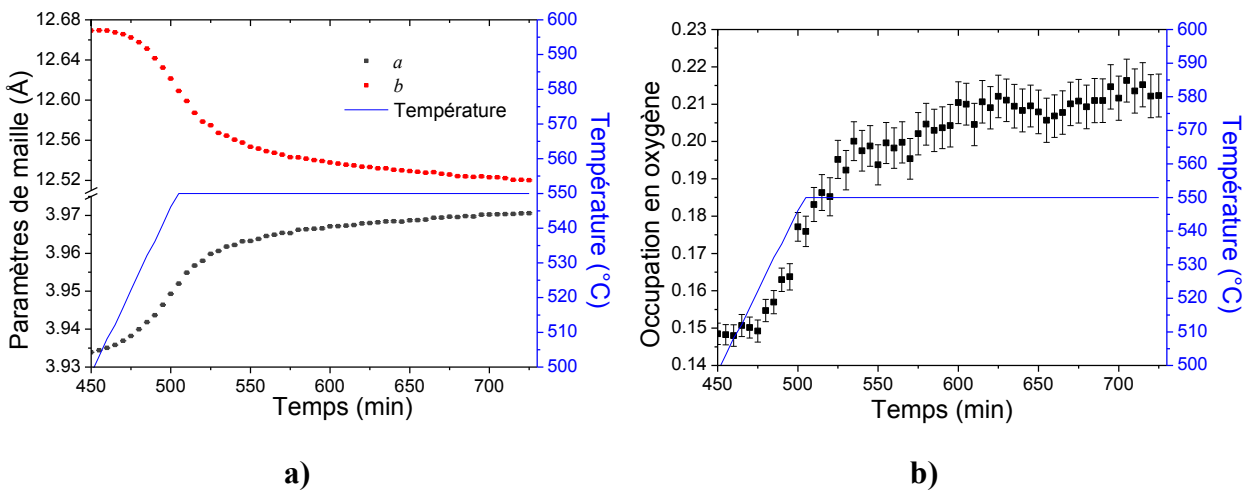
**Figure 3-19. Entre 510 °C et 550 °C : a) Evolution des données brutes mettant en évidence la croissance de deux bosses à 34 et 72 ° $2\theta$  – b) Evolution du facteur d'échelle comparé à l'intensité diffusée totale. c) Affinement de Rietveld de  $La_{1.2}Sr_{0.8}MnO_{4.42(2)}$  à 550 °C montrant les deux bosses à  $d \sim 2,2$  Å ; 1,2 Å.**

De plus, cette augmentation du bruit de fond s'accompagne d'une variation importante des paramètres de maille comme montré dans la Figure 3-20 a). Cette variation de paramètre de maille peut être attribuée à une oxydation supplémentaire de  $Mn^{3+}$  vers  $Mn^{4+}$ . Le  $Mn^{3+}$  est fortement sujet



à l'effet Jahn-Teller alors que  $Mn^{4+}$  ne l'est pas donc l'augmentation de la quantité de  $Mn^{4+}$  au détriment de  $Mn^{3+}$  se traduirait par une diminution des paramètres de maille le long de l'axe  $c$  et une augmentation dans le plan de base. Cette oxydation supplémentaire du manganèse est cohérente avec l'évolution des paramètres de maille (Figure 3-20 a) et l'augmentation du taux d'occupation de l'oxygène sur le site interstitiel (Figure 3-20 b).

En effet, l'occupation de l'oxygène interstitiel augmente de manière significative à partir de 510 °C où la composition est affinée à  $La_{1,2}Sr_{0,8}MnO_{4,30(2)}$ , contre  $La_{1,2}Sr_{0,8}MnO_{4,42(2)}$  à 550 °C. Une telle valeur de  $\delta$  est inédite pour des phases de type  $K_2NiF_4$  et est cohérente avec le comportement extrait de l'ATG. L'origine de l'augmentation du bruit de fond demeure encore incertaine. L'option la plus plausible semble être l'existence d'ordre à courte distance des atomes d'oxygène des sites interstitiels. Pour élucider ce genre de modifications structurales locales des données expérimentales supplémentaires sont nécessaires, comme par exemple la diffusion totale des neutrons et l'analyse PDF (*Pair Distribution Function*), ou l'EXAFS (*Extended X-Ray Absorption Fine Structure*).



**Figure 3-20. Evolution entre 510 °C et 550 °C a) Des paramètres de maille – b) De l'occupation de l'oxygène sur le site interstitiel. La température est représentée par la ligne bleue.**

L'affinement de Rietveld à 550 °C (dont les résultats sont consignés dans le Tableau 3-10) révèle que les ADP ont fortement augmenté par rapport à la phase intermédiaire  $La_{1,2}Sr_{0,8}MnO_{4,30(1)}$  à 520 °C. Cette augmentation est particulièrement frappante pour le manganèse qui présente une valeur

particulièrement élevée dans le plan de base et dont l'évolution en fonction de la température et de  $\delta$  est fortement corrélée avec le facteur d'échelle et probablement en relation avec l'augmentation de la contribution non-cristalline. L'ordre à courte distance des oxygènes interstitiels dans le plan  $ab$  devrait se traduire par des déplacements d'atomes voisins, et pourrait affecter les atomes de manganèse. En outre, on peut noter que l'augmentation du bruit de fond n'est observée que pour l'échantillon le plus oxydé, donc de petits déplacements du centre des octaèdres pourraient se produire pour les cations  $Mn^{4+}$  plus petit que les  $Mn^{3+}$  expliquant ainsi la forte anisotropie des ADP du manganèse. Le déplacement quadratique moyen de l'atome de manganèse est estimé à environ  $0,4 \text{ \AA}^2$  dans le plan de base ce qui représente une très forte délocalisation du site et peut être cohérent avec des déplacements du centre des octaèdres.

**Tableau 3-10. Paramètres structuraux de  $La_{1,2}Sr_{0,8}MnO_{4,42(2)}$  obtenus à partir de NPD à 550 °C.**

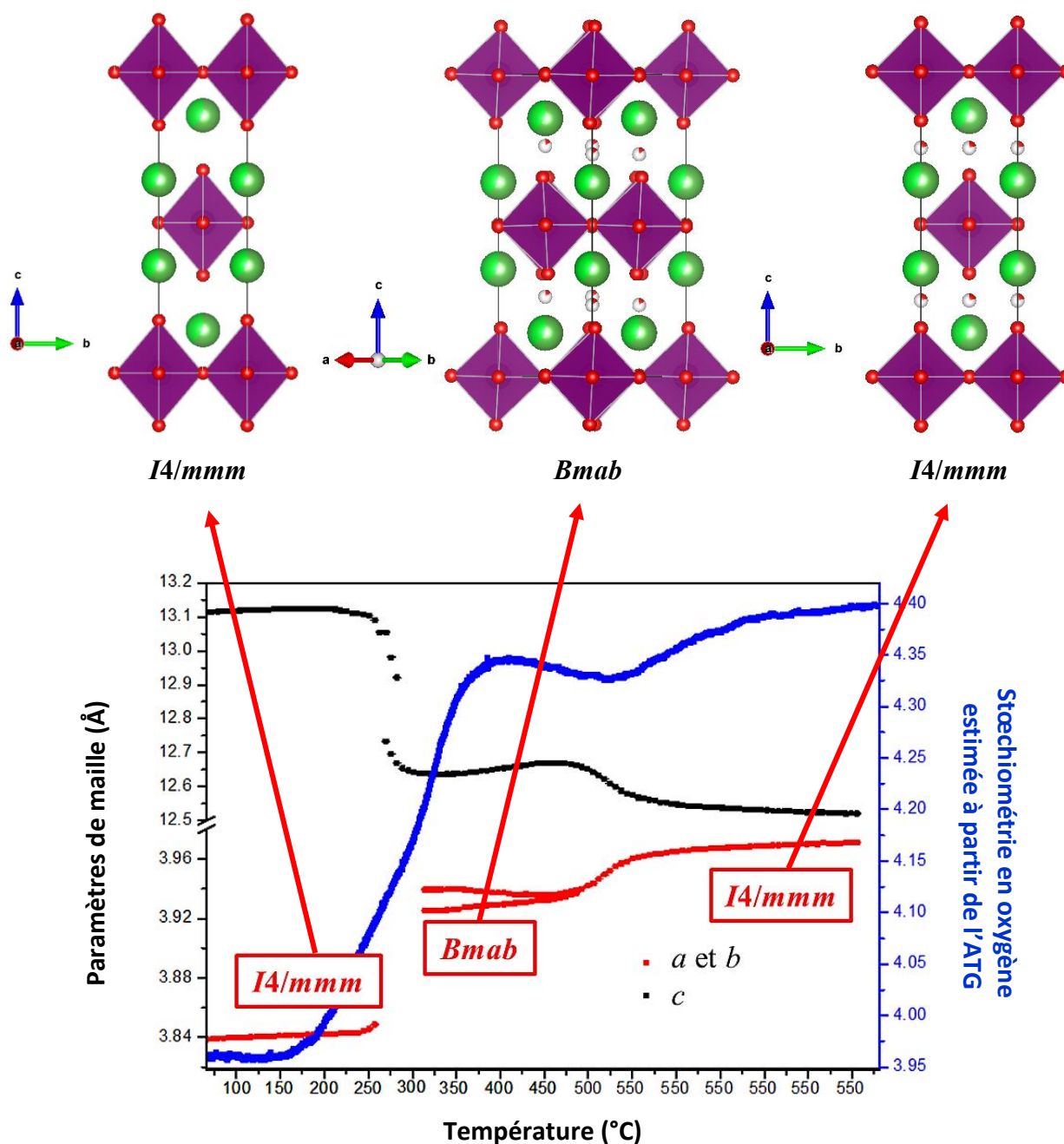
Atomes	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$\beta_{11} \times 10^4$	$\beta_{22} \times 10^4$	$\beta_{33} \times 10^4$	Occupation
<b>La/Sr</b>	0	0	0,3556(6)	410(26)	410(26)	39(4)	0,6/0,4
<b>Mn</b>	0	0	0	2860(300)	2860(300)	19(16)	1
<b>O<sub>ax</sub></b>	0	0	0,1591(8)	1206(80)	1206(80)	29(8)	1#
<b>O<sub>eq</sub></b>	0	0,5	0	451(70)*	857(80)	59(6)**	1#
<b>O<sub>int</sub></b>	0	0,5	0,25	451(70)*	451(70)*	59(6)**	0,21(1)

Groupe d'espace  $I4/mmm$  (N° 139):  $a = 3,9707(4) \text{ \AA}$ ,  $c = 12,520(1) \text{ \AA}$ ,  $R_{\text{Bragg}} = 7,81 \%$ ,  $R_p = 23,2 \%$ ,  $R_{wp} = 12,7 \%$ ,  $\chi^2 = 3,54$ .

(\*, \*\*) constraints à la même valeur, (#) valeur fixée.

### 3.1.4. Conclusions sur l'étude de NPD

L'étude par NPD de l'oxydation de  $La_{1,2}Sr_{0,8}MnO_{4+\delta}$  sous oxygène a permis de fournir une vue globale du comportement structural de ce composé en fonction de sa stœchiométrie en oxygène comme montrée dans la Figure 3-21. L'incorporation de l'oxygène se produit principalement en deux étapes : (i) un processus à deux phases entre 300 et 400 °C impliquant une phase presque stœchiométrique et une phase orthorhombique riche en oxygène de telle sorte que  $0,02 \leq \delta \leq 0,32$  ; (ii) un processus à une phase au-dessus de 500 °C comportant une phase oxydée  $La_{1,2}Sr_{0,8}MnO_{4+\delta}$  avec un  $\delta$  allant de 0,32 à 0,42. La symétrie de la phase oxydée est grandement affectée par la température : à 400 °C,  $\delta = 0,32$ , la phase est orthorhombique. Pendant un chauffage supplémentaire, l'orthorhombicité diminue jusqu'à 510 °C et la stœchiométrie reste soit à peu près constante (selon la NPD) ou diminue légèrement (selon l'ATG), pour transiter vers une symétrie quadratique (ou pseudo-quadratique). A plus haute température, le composé subit une nouvelle augmentation de la stœchiométrie en oxygène accompagnée d'une augmentation du bruit de fond et de changements majeurs dans les paramètres de maille.



**Figure 3-21.** Evolution de la stœchiométrie en oxygène dans  $La_{1.2}Sr_{0.8}MnO_{4+\delta}$  obtenue à partir de l'ATG (courbe bleue) et des paramètres de maille affinés à partir des données de NPD (noir et rouge). Les structures correspondantes sont données au-dessus du graphe.

Les deux paramètres de maille  $a$  et  $c$  sont soumis à de fortes variations lors des deux étapes d'intercalation d'oxygène à environ 300 et 500 °C. L'axe  $c$  se contracte entre 300 et 400 °C, et subit ensuite une dilatation thermique entre 400 - 500 °C pour se contracter à nouveau au début de la

deuxième oxydation (environ 500 °C). Pendant les deux étapes d'oxydation, les paramètres de maille  $a$  et  $b$  augmentent considérablement. Ici, l'évolution des paramètres de maille est fortement corrélée avec la stoechiométrie en oxygène et par conséquent avec le degré d'oxydation du manganèse ce qui va jouer sur les distances interatomiques Mn-O. Ainsi, l'évolution du rapport des longueurs de liaison ( $Mn-O_{ax}/Mn-O_{eq}$ ) est un paramètre important à suivre tout au long de l'expérience puisqu'il reflète l'évolution de la distorsion Jahn-Teller (JT) des octaèdres  $MnO_6$  compatible avec la diminution du nombre d'électrons stabilisé dans l'orbitale  $d_{z^2}$  du sous-niveau  $eg$ . En effet, ce ratio varie de 1,19 pour  $La_{1,2}Sr_{0,8}MnO_{3,96(2)}$  à 65 °C, à 1,04 pour la phase intermédiaire à 350 °C  $La_{1,2}Sr_{0,8}MnO_{4,30(2)}$  pour finalement atteindre 1 dans  $La_{1,2}Sr_{0,8}MnO_{4,42(2)}$  à 550 °C après 3 h 45 de chauffage. La description qui précède est confirmée par l'évolution de l'état d'oxydation du manganèse dans l'ensemble du processus d'oxydation montrée dans la Figure 3-22. En supposant une valence mixte  $Mn^{2+}/Mn^{3+}$  dans la phase réduite et un mélange  $Mn^{3+}/Mn^{4+}$  dans la phase oxydée la composition de l'échantillon réduit initial (72 % de  $Mn^{3+}$  ; 28 % de  $Mn^{2+}$ ) varie jusqu'à plus de 90 % de  $Mn^{3+}$ , instant où le matériau est soumis à la première transition structurale. Cette transition est due à la limite de solubilité de  $Mn^{3+}$  et  $Mn^{2+}$  (jusqu'à  $\delta = 0,02(2)$ ) et implique une transition vers une phase où  $Mn^{3+}$  et  $Mn^{4+}$  coexistent dans le composé. La phase oxydée apparaît avec  $\delta = 0,30(1)$  correspondant à 60 % de  $Mn^{3+}$  ; 40 % de  $Mn^{4+}$  dans la phase intermédiaire pour atteindre finalement 36 % de  $Mn^{3+}$  ; 64 % de  $Mn^{4+}$  où la distorsion de Jahn-Teller n'est plus observable avec un  $\delta = 0,42(2)$ .

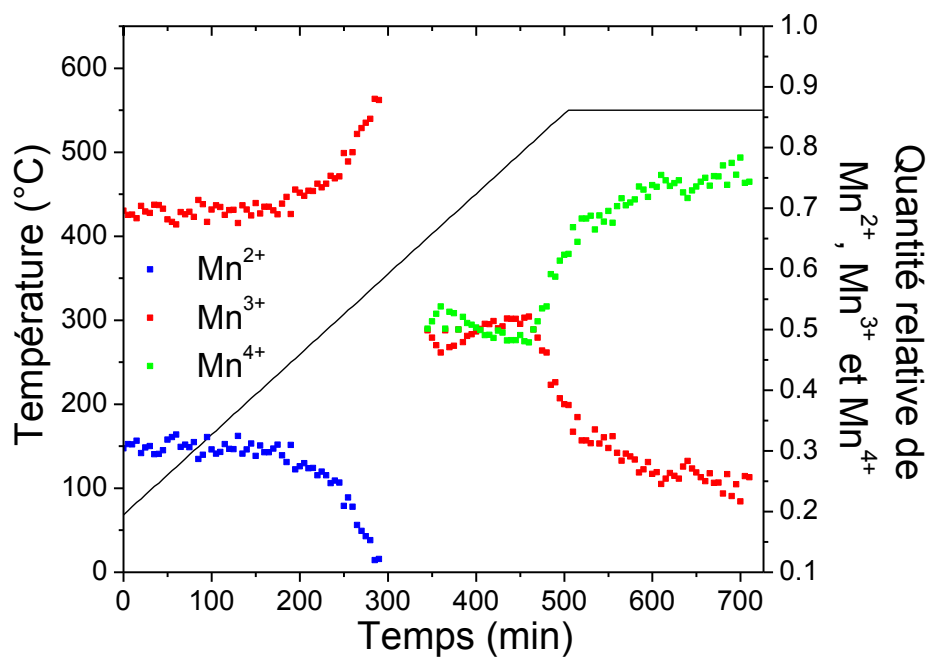


Figure 3-22. Evolution de la valence mixte du manganèse tout au long de l'expérience. La température est représentée par la ligne noire.

### 3.2. Etude de la dépendance du magnétisme en fonction de la stœchiométrie en oxygène de $La_{1,2}Sr_{0,8}MnO_{4+\delta}$

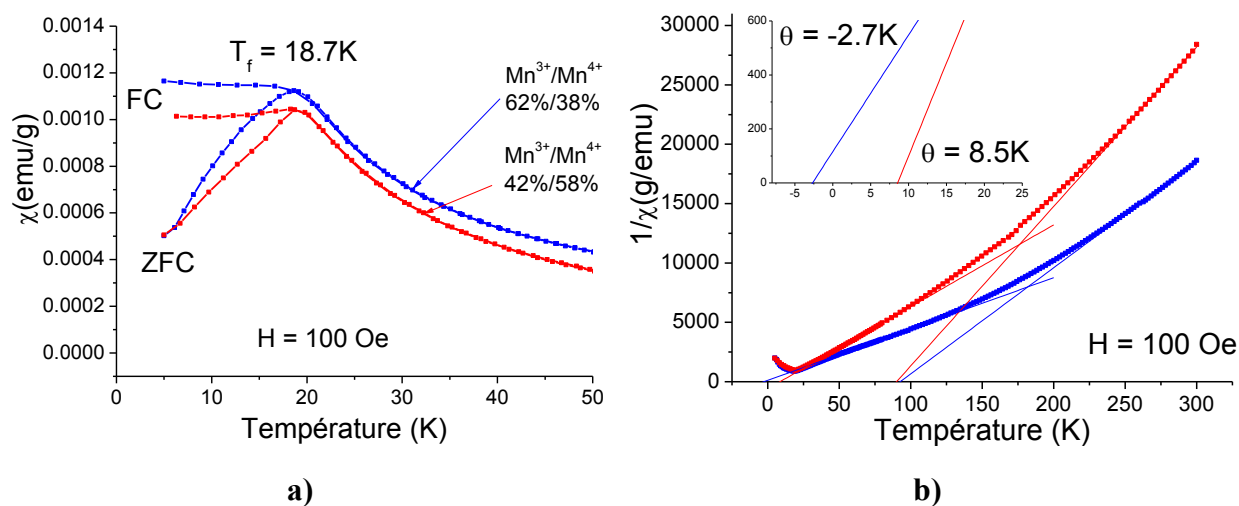
Compte tenu des résultats obtenus par NPD concernant les stœchiométries et les différentes phases présentes en fonction de la stœchiométrie en oxygène, le magnétisme a été étudié pour compléter l'étude précédente de Li *et al.* [15]. Selon cette étude, la phase réduite montre une transition antiferromagnétique avec un maximum à 110 K tandis que la phase oxydée à  $\delta = 0,27$  a un comportement ferromagnétique mais se transforme dans un état de verre de spin en dessous de 19,5 K. Afin d'étudier l'effet de la valence du manganèse, directement dépendante de la stœchiométrie en oxygène, sur les propriétés magnétique des mesures de susceptibilité magnétique en fonction de la température ont été effectuées. Le premier échantillon consiste en la phase oxydée *ex situ* à 350 °C pendant 12 h sous oxygène et le deuxième a été oxydé à 550 °C pendant 12 h sous oxygène ce qui correspond respectivement à la phase orthorhombique avec  $\delta = 0,32(2)$  et à la phase quadratique avec  $\delta = 0,42(2)$ .

La mesure de la susceptibilité magnétique, montrée dans la Figure 3-23 a), indique pour les deux échantillons un point de rebroussement à basse température dans le domaine refroidi à champ nul (ZFC pour *Zero Field Cooled*) à  $T_f \sim 18,7$  K. A des température inférieures à ce point, on observe une déviation de la susceptibilité magnétique entre le domaine ZFC et le domaine refroidi sous champ (FC pour *Field Cooled*) caractéristique de la transition de verre de spin [46]. Ceci a déjà été observé dans l'étude de Li *et al.*, cependant la différence entre les deux composés oxydés réside dans la valeur des moments magnétiques dans leur régime FM.

L'inverse de la susceptibilité magnétique montrée dans la Figure 3-23 b) permet de calculer les moments magnétiques des interactions FM sur le cation Mn en appliquant la loi de Curie-Weiss :  $\chi = C/(T - \theta)$ . Au-delà de 250 K, l'application de la loi donne une température ( $\theta \sim 90$  K) positive pour les deux compositions caractéristiques des interactions FM ce qui donne des moments magnétiques  $\mu_{eff} \sim 5,64$  et  $4,60 \mu_B$  respectivement pour  $\delta = 0,32(2)$  et  $\delta = 0,42(2)$ . La valeur de  $\mu_{eff}$  plus importante pour le composé  $\delta = 0,32(2)$  est cohérente avec le ratio  $Mn^{3+}/Mn^{4+}$  plus important.

Lorsque l'on diminue la température, les moments magnétiques augmentent tandis que  $\theta$  diminue. Dans la gamme des faibles températures (25-100 K) l'application de la loi de Curie-Weiss donne des valeurs suivantes de moment magnétiques :  $\mu_{eff} \sim 8,10 \mu_B$  avec  $\theta \sim -2,7$  K  $\mu_{eff} \sim 6,43 \mu_B$  avec  $\theta \sim 8,5$  K respectivement pour  $\delta = 0,32(2)$  et  $0,42(2)$ .

L'allure des courbes de susceptibilité semble traduire un comportement antiferromagnétique cependant uniquement la valeur positive de  $\theta \sim 8,5$  K pour  $La_{1,2}Sr_{0,8}MnO_{4,42(2)}$  incompatible avec ce comportement a été discuté précédemment [15]. Le fait d'avoir une majorité de  $Mn^{3+}$  dans la phase orthorhombique partiellement oxydée favorise les interactions AFM ce qui se traduit par une valeur négative de  $\theta \sim -2,7$  K.



**Figure 3-23. a) Susceptibilité magnétique et b) Inverse de la susceptibilité magnétique (refroidi à champ nul) pour  $La_{1,2}Sr_{0,8}MnO_{4+\delta}$  avec  $\delta = 0,32(2)$  (courbe bleue) et  $\delta = 0,42(2)$  (courbe rouge).**



## 4. Conclusions et objectifs

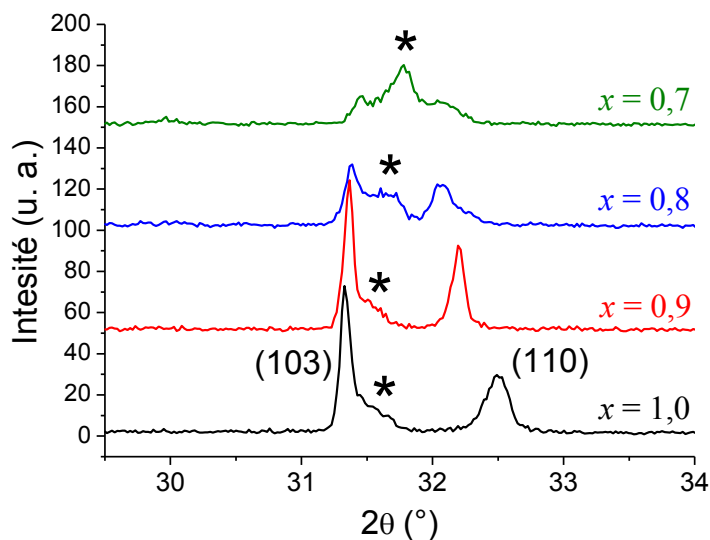
Ce chapitre a permis d'étudier la réactivité des solutions solides  $La_{2-x}Sr_xMnO_{4+\delta}$  en conditions réductrices pour  $x = 2,0$  et en conditions oxydantes pour  $0,7 \leq x \leq 1,0$ . L'étude structurale réalisée par réduction *ex situ* pour  $x = 2,0$  [14] pu être complétée quantitativement à l'aide de la NPD *in situ* tout au long de leur transformation. Afin d'étendre la gamme de stœchiométrie en oxygène à partir de cette composition, le dopage en lanthane a été effectué pour permettre l'insertion de l'oxygène interstitiel. Les compositions  $La_{2-x}Sr_xMnO_{4+\delta}$  ( $0,7 \leq x \leq 1,0$ ) ont ainsi été synthétisées avec succès sous atmosphère réductrice ce qui a permis de montrer l'influence du taux de lanthane dans cette famille de composés. L'augmentation de  $x$  jusqu'à 0,7 a permis d'insérer de l'oxygène interstitiel jusqu'à une valeur inédite de  $\delta = 0,47(2)$ . L'étude *in situ* par NPD de l'oxydation du composé  $x = 0,8$  a permis de compléter l'étude *ex situ* précédemment réalisée [15].

Pour le composé  $x = 2,0$ ,  $Sr_2MnO_{4-\delta}$ , le chauffage sous 5 % de  $H_2/N_2$  induit une perte d'oxygène dans la couche équatoriale à partir de 470 °C avec une rétention de la symétrie quadratique jusqu'à  $Sr_2MnO_{3,90(1)}$ . Ensuite, la perte d'oxygène génère une mise en ordre des lacunes d'oxygène dans les couches équatoriales transformant la maille quadratique dans une maille  $P2_1/c$  monoclinique ayant un volume quatre fois supérieur. Lorsque la transition de phase est terminée, la composition du matériau monophasé  $P2_1/c$  est affinée à  $Sr_2MnO_{3,55(1)}$  et ne varie pas lors du chauffage prolongé à 550 °C. Ce qui indique que l'arrangement particulier des lacunes en oxygènes se produit également à haute température. Il a été montré que cette transition est réversible ce qui met en valeur la flexibilité de ces composés à intercaler et désintercaler de l'oxygène.

Pour le composé  $x = 0,8$  ( $La_{1,2}Sr_{0,8}MnO_{4+\delta}$ ) préparé sous atmosphère réductrice une nouvelle phase issue d'un gap de miscibilité de la solution solide  $La_{1,2}Sr_{0,8}MnO_{4+\delta}$  avec  $0,30 < \delta < 0,42$  a été obtenue et caractérisée par NPD. L'oxydation commence à 300 °C et se fait par un processus à deux phases impliquant une phase quadratique (de groupe d'espace  $I4/mmm$ ) quasi stœchiométrique  $La_{1,2}Sr_{0,8}MnO_{4,00(2)}$  et une phase orthorhombique (de groupe d'espace  $Bmab$ ) riche en oxygène  $La_{1,2}Sr_{0,8}MnO_{4,30(2)}$ . Au-delà de 400 °C la transition structurale est terminée et au fur et à mesure que la température augmente l'orthorhombicité diminue jusqu'à disparaître accompagnée par une diminution faible de  $\delta$ . Finalement au-dessus de 510 °C, une fois que la

symétrie est redevenue quadratique une deuxième incorporation d'oxygène est observée jusqu'à  $\delta = 0.42(2)$ , la plus haute sur-stœchiométrie jamais observée dans les structures de type  $K_2NiF_4$ .

Il s'avère que le composé  $x = 0,8$  n'est pas stable sous air à long terme à  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$  donc inadapté pour des applications SOFC. Sachant que le composé  $Sr_2MnO_4$  lui est stable, la diminution du taux de lanthane aurait dû permettre d'augmenter la stabilité à long terme en conditions de fonctionnement d'une cathode de SOFC tout en conservant de l'oxygène interstitiel indispensable pour assurer de bonnes propriétés de conduction mixte. Malheureusement, après un chauffage prolongé pendant 48 h sous air tous les composés montrent des pics supplémentaires traduisant une décomposition comme illustré sur la Figure 3-24. Même si l'augmentation de stabilité attendue est bien observée pour des valeurs de  $x > 0,8$ , la présence de pics supplémentaires traduisant la décomposition de l'échantillon montre que la stabilité n'est pas satisfaisante. Par la suite, des substitutions cationiques sur le site B pourront donc être envisagées pour pallier à ce problème.



**Figure 3-24. Partie des diffractogrammes après un chauffage sous air pendant 48 h à  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$**   
 - Les pics des produits de décomposition sont marqués (\*).

### Références

1. Anderson, P.W., *The resonating valence bond state in  $La_2CuO_4$  and superconductivity*. science, 1987. **235**(4793): p. 1196-1198.
2. Bassat, J.-M., et al., *Anisotropic ionic transport properties in  $La_2NiO_4$  single crystals*. Solid State Ionics, 2004. **167**(3): p. 341-347.
3. Amow, G. and S. Skinner, *Recent developments in Ruddlesden–Popper nickelate systems for solid oxide fuel cell cathodes*. Journal of Solid State Electrochemistry, 2006. **10**(8): p. 538-546.
4. Caneiro, A., et al., *Physicochemical properties of non-stoichiometric oxides*. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2011. **103**(2): p. 597-606.
5. Skinner, S. and J. Kilner, *A comparison of the transport properties of  $La_{2-x}Sr_xNi_{1-y}Fe_yO_{4+\delta}$  where  $0 < x < 0.2$  and  $0 < y < 0.2$* . Ionics, 1999. **5**(3): p. 171-174.
6. Kilner, J.A. and C.K.M. Shaw, *Mass transport in  $La_2Ni_{1-x}Co_xO_{4+\delta}$  oxides with the  $K_2NiF_4$  structure*. Solid State Ionics, 2002. **154–155**(0): p. 523-527.
7. Mauvy, F., et al., *Chemical oxygen diffusion coefficient measurement by conductivity relaxation--correlation between tracer diffusion coefficient and chemical diffusion coefficient*. Journal of the European Ceramic Society, 2004. **24**(6): p. 1265-1269.
8. Munnings, C.N., et al., *Structure, stability and electrical properties of the  $La_{(2-x)}Sr_xMnO_{4\pm\delta}$  solid solution series*. Solid State Ionics, 2006. **177**(19-25): p. 1849-1853.
9. Sun, L.P., et al., *Substituted  $Sr_2MnO_4$  as a possible cathode material in SOFC*. Journal of Power Sources, 2008. **179**(1): p. 96-100.
10. Tokura, Y., et al., *Origins of colossal magnetoresistance in perovskite-type manganese oxides (invited)*. Journal of Applied Physics, 1996. **79**(8): p. 5288-5291.
11. Tokura, Y., *Colossal Magnetoresistive Oxides*. 1999, New York: Breach Science Science Publishers.
12. Battle, P.D., et al., *Colossal magnetoresistance in  $Sr_{2-x}Nd_{1+x}Mn_2O_7$  ( $x=0,0.1$ )*. Journal of Physics-Condensed Matter, 1996. **8**(32): p. L427-L434.
13. Battle, P.D., et al., *Crystal and magnetic structures of the colossal magnetoresistance manganates  $Sr_{2-x}Nd_{1+x}Mn_2O_7$  ( $x=0,0.1$ )*. Physical Review B, 1996. **54**(22): p. 15967.
14. Gillie, L.J., et al., *Synthesis and Characterization of the Reduced Single-Layer Manganite  $Sr_2MnO_{3.5+x}$* . Journal of Solid State Chemistry, 2002. **167**(1): p. 145-151.

15. Li, R. K. and C. Greaves, *Synthesis and Characterization of the Electron-Doped Single-Layer Manganite  $La_{1.2}Sr_{0.8}MnO_{4-\delta}$  and Its Oxidized Phase  $La_{1.2}Sr_{0.8}MnO_{4+\delta}$* . Journal of Solid State Chemistry, 2000. **153**(1): p. 34-40.
16. Kriegel, R., et al., *Investigation on the distribution of anion vacancies in  $Sr_2MnO_{4-y}$* . Zeitschrift Fur Naturforschung Section B-a Journal of Chemical Sciences, 1993. **48**(1): p. 15-18.
17. Kriegel, R., N. Preu, and gb, *Dilatometric determination of phase transition temperatures and oxidation temperatures on the compounds  $SrMnO_{3-y}$  and  $Sr_2MnO_{4-y}$* . Thermochemica Acta, 1996. **285**(1): p. 91-98.
18. T. C. Hansen, P.F.H., H. E. Fischer, J. Torregrossa and P. Convert, *The D20 instrument at the ILL: a versatile high-intensity two-axis neutron diffractometer* Measurement Science and Technology (Meas. Sci. Technol.), 2008. **19**(3): p. 034001.
19. Roisnel, T. and J. Rodríguez-Carvajal. *WinPLOTR: a windows tool for powder diffraction pattern analysis*. in *Materials Science Forum*. 2001. Transtec Publications; 1999.
20. Petricek, V. and M. Dusek, *Jana 2000. The Crystallographic Computing System*. Institut of Physics, CzechRepublic. 2000.
21. Rodríguez-Carvajal, J., *Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction*. Physica B: Condensed Matter, 1993. **192**(1-2): p. 55-69.
22. Jean-Claude Bouloux, J.-L.S., Gilles Le Flem and Paul Hagenguller, *Bidimensional magnetic properties of  $\beta$ - $Sr_2MnO_4$* . Journal of Solid State Chemistry, 1981. **38**: p. 34 - 39.
23. Kharton, V.V., F.M.B. Marques, and A. Atkinson, *Transport properties of solid oxide electrolyte ceramics: a brief review*. Solid State Ionics, 2004. **174**(1-4): p. 135-149.
24. Kharton, V.V., et al., *Mixed conductivity and electrochemical behavior of  $(La_{0.75}Sr_{0.25})_{0.95}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_{3-\delta}$* . Solid State Ionics, 2007. **178**(1-2): p. 101-113.
25. Munnings, C.N., et al., *Structural transformation and oxidation of  $Sr_2MnO_{3.5+x}$  determined by in-situ neutron powder diffraction*. Solid State Sciences, 2012. **14**(1): p. 48-53.
26. Boehm, E., et al., *Oxygen diffusion and transport properties in non-stoichiometric  $Ln_{2-x}NiO_{4+\delta}$  oxides*. Solid State Ionics, 2005. **176**(37-38): p. 2717-2725.
27. Broux, T., et al., *Reduction of  $Sr_2MnO_4$  Investigated by High Temperature in Situ Neutron Powder Diffraction under Hydrogen Flow*. Inorganic chemistry, 2013. **52**(2): p. 1009-1017.
28. Demourgues, A., et al., *Additional Oxygen Ordering in  $La_2NiO_{4.25}$  ( $La_8Ni_4O_{17}$ ): Electron and Neutron Diffraction Study*. Journal of Solid State Chemistry, 1993. **106**(2): p. 317-329.
29. Nemudry, A., P. Rudolf, and R. Schöllhorn, *Room temperature topotactic oxidation of lanthanum cobalt oxide  $La_2CoO_{4.0}$* . Solid State Ionics, 1998. **109**(3-4): p. 213-222.

30. Aguadero, A., J.A. Alonso, and L. Daza, *Oxygen Excess in  $La_2CoO_4$ : A Neutron Diffraction Study*. Zeitschrift für Naturforschung, 2008. **63b**: p. 615-622.
31. Zhou, J., S. Sinha, and J.B. Goodenough, *Comment on "Identification of a superoxide in superconducting  $La_2CuO_{4+\delta}$  by x-ray photoelectron spectroscopy"*. Physical Review B, 1989. **39**(16): p. 12331-12333.
32. Jorgensen, J.D., et al., *Structure of the interstitial oxygen defect in  $La_2NiO_{4+\delta}$* . Physical Review B, 1989. **40**(4): p. 2187-2199.
33. Dabrowski, B., et al.,  *$La_2CuO_{4+\delta}$  and  $La_2NiO_{4+\delta}$ : Phase separation resulting from excess oxygen defects*. Physica C: Superconductivity, 1989. **162-164**(Part 1): p. 99-100.
34. Chaillout, C., et al., *Two-phase structural refinement of  $La_2CuO_{4.032}$  at 15 K*. Physica C: Superconductivity, 1990. **170**(1-2): p. 87-94.
35. Chaillout, C., et al., *The crystal structure of superconducting  $La_2CuO_{4.032}$  by neutron diffraction*. Physica C: Superconductivity, 1989. **158**(1-2): p. 183-191.
36. Stephens, P.W., *Phenomenological model of anisotropic peak broadening in powder diffraction*. Journal of Applied Crystallography, 1999. **32**: p. 281-289.
37. Rodriguez-Carvajal, J., M.T. Fernandez-Diaz, and J.L. Martinez, *Neutron diffraction study on structural and magnetic properties of  $La_2NiO_4$* . Journal of Physics: Condensed Matter, 1991. **3**(19): p. 3215-3224.
38. Tranquada, J.M., et al., *Oxygen intercalation, stage ordering, and phase separation in  $La_2NiO_{4+\delta}$  with  $0.05 < \delta < 0.11$* . Physical Review B, 1994. **50**(9): p. 6340.
39. Pintschovius, L., et al., *Lattice dynamics of  $La_2NiO_4$* . Physical Review B, 1989. **40**(4): p. 2229-2238.
40. Birgeneau, R.J., et al., *Soft-phonon behavior and transport in single-crystal  $La_2CuO_4$* . Physical Review Letters, 1987. **59**(12): p. 1329-1332.
41. Böni, P., et al., *Lattice instability and soft phonons in single-crystal  $La_{2-x}Sr_xCuO_4$* . Physical Review B, 1988. **38**(1): p. 185-194.
42. Pintschovius, L., et al., *Lattice dynamics of  $La_2NiO_4$* . Physical Review B, 1989. **40**(4): p. 2229-2238.
43. Birgeneau, R.J., et al., *Soft-phonon behavior and transport in single-crystal  $La_2CuO_4$* . Physical Review Letters, 1987. **59**(12): p. 1329-1332.
44. Böni, P., et al., *Lattice instability and soft phonons in single-crystal  $La_{2-x}Sr_xCuO_4$* . Physical Review B, 1988. **38**(1): p. 185-194.

45. Birgeneau, R.J., H.J. Guggenheim, and G. Shirane, *Neutron Scattering Investigation of Phase Transitions and Magnetic Correlations in the Two-Dimensional Antiferromagnets  $K_2NiF_4$ ,  $Rb_2MnF_4$ ,  $Rb_2FeF_4$* . Physical Review B, 1970. **1**(5): p. 2211–2230.
46. Mydosh, J.A., *Spin Glasses: an experimental Introduction*. 1993: Taylor and Francis, London.







## Chapitre 4. $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ revisité par DRX synchrotron

---

Dans le contexte évoqué dans le chapitre précédent de développement d'oxydes ayant des propriétés de conduction mixte, les structures de type  $\text{K}_2\text{NiF}_4$  de formule  $\text{A}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ , ( $\text{A} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Pr}$ ) ont été largement étudiées et évaluées comme de potentiels MIEC pour des applications SOFC à température intermédiaire grâce notamment à une excellente conduction ionique [1-7] et une bonne compatibilité avec les électrolytes fonctionnant dans cette gamme de températures intermédiaires [8, 9]. Des études ayant été faites dans les années 90 sur des composés isostructuraux tels que les cuprates et le cobaltates, notamment pour des propriétés de supraconductivité à haute température, ont permis de montrer que ces composés sont capables d'être facilement sur-stœchiométriques en raison de leur tendance à intercaler de l'oxygène interstitiel dans les conditions standards de synthèse. La conduction ionique est ainsi favorisée par la présence d'oxygène sur le site interstitiel et peut se faire *via* le site apical de l'octaèdre d'oxygène [7, 10, 11].

Dans la série des nickelates  $\text{A}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ ,  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  présente les meilleures caractéristiques en tant que matériaux de cathode en termes de diffusion de l'oxygène et de coefficient d'échange de surface [6], c'est pourquoi notre choix s'est porté sur ce composé pour cette étude. Une singularité de ce composé réside dans le faible rayon ionique de  $\text{Pr}^{3+}$  qui induit des contraintes structurales intrinsèques dans la maille cristalline. Contrairement à la structure quadratique idéale où les octaèdres sont parfaitement alignés le long de l'axe [001], ici la faible taille de  $\text{Pr}^{3+}$  va engendrer une compression de la couche NaCl (ici PrO), et pour diminuer cette contrainte la structure va spontanément incorporer de l'oxygène interstitiel lors de la synthèse pour se stabiliser. Cette incorporation d'oxygène va induire un tilt des octaèdres d'oxygène à cause de la répulsion stérique entre le site apical et le site interstitiel et se traduira par une distorsion orthorhombique du plan de base. En termes de groupe d'espace, la structure idéale est modélisée en utilisant le groupe d'espace  $F4/mmm$ , alors que les structures orthorhombiques le avec les groupes d'espaces  $Bmab$ ,  $Pccn$  ou  $Fmmm$  correspondant à des schémas de tilt différents.

Du point de vue structural à température ambiante, la symétrie de  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  est limitée aux groupes d'espaces orthorhombiques  $Bmab$  [12, 13] et  $Fmmm$  [14, 15] en fonction de la valeur de  $\delta$ . A cet égard il est surprenant qu'alors que  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  ait été annoncé par Willer et Daire [16] dans les

années 60 comme étant monoclinique (avec un angle de  $90,39^\circ$  dans le plan de base), tous les modèles présentés jusqu'à maintenant sont orthorhombiques à température ambiante. En 1984, il a été spéculé par Ganguly et Rao [17], en considérant les longueurs de liaisons, que la symétrie devrait être monoclinique en impliquant une rotation des octaèdres le long de l'axe [110] mais jusqu'à maintenant aucune preuve expérimentale n'a été avancée ou en tout cas publiée. A température ambiante par exemple pour un composé synthétisé par voie céramique possédant une valeur de  $\delta = 0,20$ , la NPD révèle une structure plus complexe que celle admise comme en témoigne la présence de pics de surstructure cependant la résolution complète n'a pas été envisagée [18].

Dans les gammes de température plus élevées adaptées à des applications électrochimiques, la structure de  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  a été étudiée jusqu'à  $500^\circ\text{C}$  par DRX [12] et jusqu'à  $827^\circ\text{C}$  par NPD [15, 18]. Il a été montré que la transition LTO (pour *Low Temperature Orthorhombic*) vers HTT (pour *High Temperature Tetragonal*) se produit autour de  $417^\circ\text{C}$  sous une  $p\text{O}_2$  de  $10^{-9}$  bar [15]. Une autre étude faite avec un échantillon synthétisé par voie sol-gel a montré que cette transition se produit sous air autour de  $450^\circ\text{C}$  [12]. Cette température dépend de la  $p\text{O}_2$  et la transition est accompagnée systématiquement par une très faible perte de masse. Un modèle structural de la phase HTT à  $527^\circ\text{C}$  a été proposé en utilisant le groupe d'espace  $P4_2/ncm$  en incluant une forte anharmonicité sur l'oxygène apical [18].

Dans la plage de haute température à proximité de la zone de limite de stabilité en condition d'oxydation (entre  $850$  et  $1000^\circ\text{C}$ ), qui sont les conditions de fonctionnement des cathodes SOFC,  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  montre des résultats controversés concernant sa stabilité sous atmosphère oxydante [6, 19]. A partir d'ATG et de DRX réalisés *ex situ*, Odier *et al.* [19] ont montré que  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  se décompose de manière irréversible sous oxygène en chauffant à  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  au-dessus de  $850^\circ\text{C}$  donnant  $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10-\delta}$  et  $\text{PrO}_y$  ( $1,778 < y < 1,833$ ). Ensuite en prolongeant le chauffage, les produits de décomposition sont réduits ce qui donne lieu à  $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_9$  and  $\text{PrO}_{1,6}$  entre  $1000$  et  $1150^\circ\text{C}$ . Lors du refroidissement ces deux phases s'oxydent. D'autre part, bien que Kovalevsky *et al.* [6] aient observé la décomposition au-delà de  $800^\circ\text{C}$ , la réaction est observée à savoir que  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  se reforme à nouveau. Au refroidissement autour de  $850^\circ\text{C}$  la perméabilité à l'oxygène augmente lentement après un temps de stabilisation de  $200 - 300$  h ce qui a été attribué – et confirmé par DRX – à la décomposition vers  $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10-\delta}$  et  $\text{PrO}_y$ .

Compte tenu de la confusion et de la controverse qui règnent autour des résultats aussi bien structuraux que concernant la réactivité chimique qui semblent dépendre à la fois de la pression partielle d'oxygène et du type de synthèse employé, il a été envisagé de réexaminer la réactivité *in situ* de  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  par DRX synchrotron sur poudre. Cela permettra de profiter d'une haute résolution angulaire, d'une statistique de comptage élevée et d'une large gamme en  $Q$  accessible grâce aux beamlines dédiés aux études sur poudre sur les diffractomètres modernes d'installations synchrotron de troisième génération. Une cellule de réactivité développée à l'ISCR intégrant un capteur à base de dioxyde de zirconium a été utilisée dans le but de contrôler avec précision la  $p\text{O}_2$  à l'intérieur du capillaire ( $1$  ;  $0,2$  et  $10^{-3}$  bar). Avec pour objectif d'étudier profondément l'impact de la morphologie de l'échantillon sur la réactivité solide-gaz, nous avons étudié deux échantillons morphologiquement différents : un hautement cristallin synthétisé par voie céramique et un échantillon commercial, actuellement utilisé par plusieurs groupes de recherche spécialisés comme précurseur pour le dépôt de cathode dans les cellules symétriques et prototypes de SOFC. Dans ce chapitre nous tenterons grâce aux données synchrotron complétées par des mesures d'ATG dans un premier temps de clarifier à température ambiante la structure et la microstructure de manière précise et par la suite l'évolution de la structure en fonction de la température et de la  $p\text{O}_2$  sur deux échantillons distincts et représentatifs. Les observations concernant la réactivité seront complétées par l'étude d'un troisième composé synthétisé par voie sol-gel afin de montrer comment la morphologie de la poudre synthétisée peut être contrôlée.

## 1. Partie expérimentale

### 1.1. Synthèse

Deux échantillons polycristallins de  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  ont été synthétisés par voie céramique et par voie sol-gel, ils seront respectivement désignés par la suite « céramique » et « sol-gel ».

Pour la synthèse du composé céramique des quantités stœchiométriques de  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  et de  $\text{NiO}$  ont été mixées intimement dans l'acétone. La poudre ainsi obtenue a été pastillée et recuite à 1350 °C pendant 7 h et refroidie à 3 °C/min. Trois recuits ont été nécessaires avec des broyages intermédiaires pour obtenir une phase pure.

Pour la synthèse par voie sol-gel, des quantités stœchiométriques de  $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  et de  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ont été dissoutes dans l'eau. L'acide citrique et l'EDTA ont été ajoutés de telle sorte que le ratio molaire EDTA : acide citrique : cation métallique soit de 1 : 2 : 1. Pour assurer la dissolution complète de l'EDTA de l'hydroxyde d'ammonium a été ajouté jusqu'à l'obtention d'une solution. Après évaporation du solvant, la résine a été calcinée à 550 °C pendant une nuit. La poudre brune ainsi obtenue a été pastillée et frittée pendant 6 h, sous air à 800 °C, 1000 °C, 1200 °C et 1400 °C puis refroidie à 3 °C/min.

Un troisième échantillon a également été utilisé au cours de cette étude, il s'agit d'un composé commercial, provenant de la société Marion Technologies (09340 Verniolle, France) produit par broyage planétaire et n'ayant subi aucun traitement thermique.

### 1.2. Analyses préliminaires

Tous les composés ont été examinés par DRX et se sont avérés monophasés ; ils ont pu être indexés dans une symétrie orthorhombique, groupe d'espace  $Fmmm$ . La stœchiométrie initiale en oxygène a été déterminée par titration iodométrique et tous les échantillons montrent un  $\delta$  égal à 0,22(1). La microscopie électronique à balayage (MEB) a été utilisée pour comparer la morphologie des différents échantillons. L'analyse thermogravimétrique a été effectuée sous oxygène pour tous ces composés en utilisant environ 100 mg d'échantillon et un flux de gaz de 40 ml/min. Afin d'étudier la cinétique des réactions, différentes rampes et température de chauffage ont été utilisées.

### 1.3. DRX synchrotron

Pour des considérations de contraintes de temps seuls, les échantillons céramique et commercial ont été étudiés par DRX synchrotron. Des données DRX synchrotron ont été collectées au synchrotron SOLEIL sur la beamline CRISTAL en utilisant un diffractomètre 2 cercles en mode haute résolution. A partir du faisceau incident produit par l'onduleur, une longueur d'onde de 0,5113 Å a été sélectionnée par un double monochromateur de silicium. La détection est réalisée par 21 cristaux de Silicium (111) suivies par des détecteurs à scintillation rapide YAP(Ce) (Scionix). Après collecte, les 21 diffractogrammes obtenus sont sommés pour avoir le diffractogramme final. La résolution obtenue avec cette configuration correspond à un minimum de largeur de pic de  $0,0064(1)^\circ 2\theta$  sur un composé standard de  $\text{LaB}_6$  provenant du NIST.

La cellule de réactivité permet le passage de différents gaz au travers du capillaire de quartz de 0,7 mm ainsi que l'oscillation du capillaire afin d'assurer une bonne moyenne de mesure sur l'ensemble des cristallites. De la laine de quartz a été mise en place à la sortie du tube capillaire afin d'éviter toute éjection de la poudre au cours de l'expérience. Une soufflette de gaz chaud (Cyberstar) a permis de monter en température l'échantillon jusqu'à  $950^\circ\text{C}$ .

Afin d'étudier l'influence de la pression partielle d'oxygène sur la réactivité du matériau, plusieurs flux de gaz (à 1 bar et 100 ml/min) ont été utilisés pendant l'expérience : oxygène pur, oxygène dilué à l'argon et argon pur. L'atmosphère a été contrôlée par l'utilisation d'un détecteur à base d'oxyde de zirconium, ce qui a permis de fixer la pression partielle de l'oxygène à  $10^{-3}$ , 0,2 (équivalent à l'air ambiant) et 1 bar.

Toutes les données ont été analysées par la méthode de Rietveld *via* le programme Fullprof [20] avec la fonction de profil pseudo-Voigt de Thompson-Cox-Hastings et en modélisant l'élargissement anisotrope dû aux micro-contraintes et à la taille des cristallites. L'effet de taille a été modélisé en utilisant la formule de Scherrer qui considère que l'élargissement dû à la taille peut être décrit comme une combinaison d'harmoniques sphériques. L'effet des micro-contraintes a été décrit en utilisant le modèle de Stephen [21]. Le bruit de fond a été modélisé par une interpolation linéaire entre différents points sélectionnés graphiquement. La fonction de résolution instrumentale a été obtenue par un affinement de Le Bail du composé standard  $\text{LaB}_6$  provenant du NIST. Les ADP ont été affinés de manière anisotrope sauf pour  $\text{O}_{\text{eq}}$ ,  $\text{O}_{\text{int}}$  et Ni car ils ne permettaient pas une

convergence satisfaisante. Pour des raisons de comparaison, dans cette étude, toutes les phases ont été consignées en utilisant le même centrage de réseau  $F$ .

Pour certains diffractogrammes, l'affinement de Rietveld a été combiné à la MEM en utilisant le programme Rietan-FP [22] (fonction de profil split-pseudo Voigt combinée à la relaxation de certaines réflexions), et le programme Prima [23] pour les calculs de MEM.

## 2. Structure et microstructure des échantillons de $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ à température ambiante

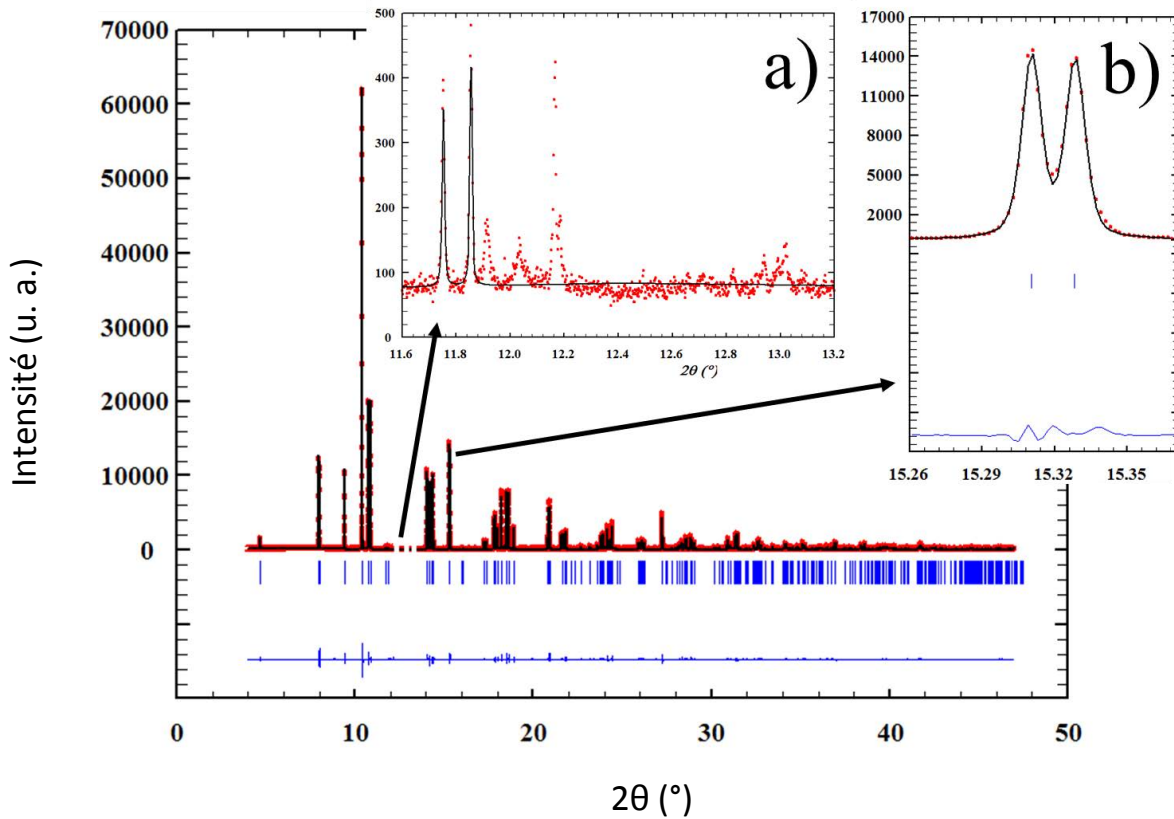
Bien que des études précédentes de Willer et Daire [16] et Singh *et al.* [24] aient suggéré que  $\text{Pr}_2\text{NiO}_4$  doit appartenir à une symétrie monoclinique, jusqu'à maintenant dans tous les autres articles publiés, la symétrie de  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  est limitée aux groupes d'espaces orthorhombiques *Bmab* [12, 13], *Fmmm* [14, 15], *Pccn* [25] et quadratique *P4/ncm* [14, 15, 18] en fonction de la valeur de  $\delta$  et de la température. Les groupes d'espaces *Bmab* et *Pccn* sont associés à un schéma de tilt particulier des octaèdres  $\text{NiO}_6$  alors que *Fmmm* est associé à un schéma de tilt désordonnés [26]. De plus  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  avec  $\delta > 0$  n'a jamais été étudié par DRX synchrotron. L'objectif de cette expérience est donc de détecter des spécificités structurales subtiles qui auraient pu être négligées par des techniques moins précises lors d'études précédentes.

### 2.1. $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ céramique

Comme le montre la Figure 4-1, le diffractogramme collecté pour le composé céramique à température ambiante jusqu'à un  $d_{\min} \approx 0,64 \text{ \AA}$  est caractérisé par des pics de diffraction très fins révélant la qualité cristalline remarquable de ce composé et la haute résolution du dispositif instrumental. A première vue le diagramme est similaire à celui attendu pour la phase LTO indexée en *Fmmm* cependant il s'avère que les raies *hhl* (dans la maille de centrage *F*) sont toutes clairement dédoublées comme le montre la Figure 4-1 b). Par conséquent, une subtile distorsion dans le plan *ab* doit être considérée pour modéliser le dédoublement des raies *hhl* ce qui mène à une symétrie monoclinique.

La totalité des raies les plus intenses a donc pu être modélisée en utilisant le groupe d'espace monoclinique *F112/m* avec les paramètres de maille  $a = 5,3973(1) \text{ \AA}$ ,  $b = 5,4532(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 12,4412(1) \text{ \AA}$  et  $\gamma = 90,067(1)^\circ$ . *F112/m* est un centrage non-conventionnel du groupe d'espace *C12/m1* (N° 12, transformation :  $a+2c$ ,  $a$ ,  $b$ ). En revanche même si la totalité des pics les plus intenses est indexée ainsi, quelques pics d'intensité moindre demeurent non-indexés. De plus, ces réflexions sont incompatibles tant avec la métrique de la maille monoclinique qu'avec l'un de ses multiples. Le modèle monoclinique proposé pour le composé homologue  $\text{La}_2\text{NiO}_{4,25}$  (groupe d'espace *C2*,  $a = 13,832$ ,  $b = 10,930$ ,  $c = 10,912 \text{ \AA}$  et  $\beta = 113,31^\circ$  [27]), avec une maille de taille quatre fois supérieure que la maille standard LTO, n'était pas en mesure d'indexer les pics satellites

même en introduisant la distorsion observée dans le plan de base. Il semble ainsi clair que ces réflexions non indexées doivent être attribuées à une modulation structurale incommensurable, probablement associée à un schéma de tilt des octaèdres  $\text{NiO}_6$  et/ou un ordre des atomes d'oxygène interstitiels comme proposé précédemment par Allancon *et al.* [18] ou par analogie avec des études précédentes sur le composé homologue  $\text{La}_2\text{CoO}_{4,14}$  [28].



**Figure 4-1.** Affinement de Rietveld de  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4,22(1)}$  à température ambiante avec le groupe d'espace  $F112/m$ . Les régions comptant des pics satellites ont été exclues. a) exemple de pics satellites non indexés. b) Réflexions  $(-220)$  et  $(220)$  indexés dans le groupe d'espace  $F112/m$  avec :  $a = 5,3973(1) \text{ \AA}$ ,  $b = 5,4532(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 12,4412(1) \text{ \AA}$ ,  $\gamma = 90,067(1)^\circ$ .

$F112/m$  est un sous-groupe de  $Fmmm$ , le groupe d'espace qui décrit les phases LTO désordonnées en termes de tilt de  $\text{NiO}_6$  et d'occupation de l'oxygène interstitiel, donc ici il a été supposé que la structure de  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4,22(1)}$  dérive directement du modèle issu du groupe d'espace  $Fmmm$  mais déformée de manière monoclinique. Cette diminution de la symétrie s'accompagne de la disparition des deux plans de symétrie perpendiculaire à  $a$  et  $b$  ce qui génère la division du site de



l'oxygène équatorial ( $\frac{1}{4}$ ,  $\frac{1}{4}$ , 0 dans le groupe d'espace *Fmmm* ; position de Wyckoff 8e) en deux sites non équivalents ( $\frac{1}{4}$ ,  $\frac{1}{4}$ , 0) et ( $-\frac{1}{4}$ ,  $\frac{1}{4}$ , 0) correspondant à des positions de Wyckoff 4c et 4d respectivement. Les autres sites restent inchangés. Les paramètres structuraux de cette phase que l'on qualifia de LTM (pour *Low Temperature Monoclinic*) obtenus par affinement de Rietveld sont listés dans le Tableau 4-1.

**Tableau 4-1. Paramètres structuraux de Pr<sub>2</sub>NiO<sub>4,22(1)</sub> à température ambiante.**

Atomes	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U_{aniso\ ou\ iso} (\text{\AA}^2)$	Occupation
<b>Pr</b>	0	0	0,35933(2)	$U_{11} = 0,0039(1)$ , $U_{22} = 0,0085(2)$ $U_{33} = 0,00263(9)$ , $U_{12} = -0,0013(1)$	1
<b>Ni</b>	0	0	0	0,0022(1)	1
<b>O<sub>ax</sub></b>	0	0	0,1733(2)	$U_{11} = 0,046(3)$ , $U_{22} = 0,108(6)$ $U_{33} = 0,005(1)$ , $U_{12} = 0,016(1)$	1
<b>O<sub>eq1</sub></b>	0,25	0,75	0	0,007(1)	1
<b>O<sub>eq2</sub></b>	0,25	0,25	0	0,018(1)	1
<b>O<sub>int</sub></b>	0,25	0,25	0,25	0,013	0,11

Groupe d'espace *F112/m* (N° 12) :  $a = 5,3975(1) \text{ \AA}$ ,  $b = 5,4534(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 12,4414(2) \text{ \AA}$  and  $\gamma = 90,067(1)^\circ$ .  $R_{wp} = 8,27 \%$ ,  $R_p = 5,99 \%$ ,  $R_{Bragg} = 2,36 \%$ ,  $R_F = 1,43 \%$  and  $S = 1,31$ , occupation de l'oxygène interstitiel contraint à la valeur obtenue par ATG.

L'origine structurale de la distorsion monoclinique par rapport à la symétrie standard LTO est très fine et affecte en majeure partie les octaèdres NiO<sub>6</sub> qui vont passer d'un groupe ponctuel D<sub>4h</sub> (octaèdre allongé axialement) à un groupe D<sub>2h</sub> en raison de la perte de la dégénérescence des liaisons NiO le long des directions [110] et [1-10] causée par une compression le long de [110] d'environ 0,1 %. La contrainte entre les couches pérovskites et celles de type NaCl se manifestant par une distorsion orthorhombique et comme aucun ordre de charge éventuel (qui aurait pu être à l'origine de cette distorsion structurale) n'a pu être observé, l'origine atomistiques d'une telle distorsion pourra être étudiée par une inspection minutieuse des valeurs des ADP.

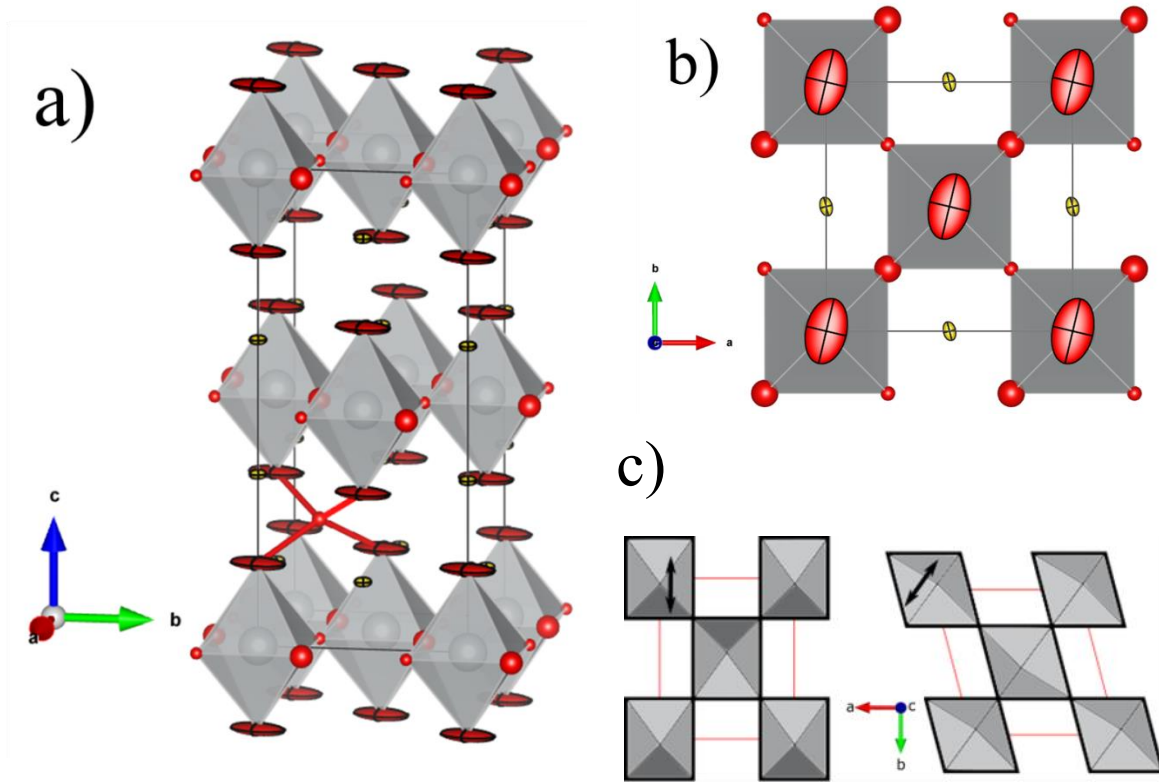
Lors de l'affinement de Rietveld de la structure moyenne (cf. Tableau 4-1) la valeur des ADP des deux atomes d'oxygènes équatoriaux affinés de manière isotrope résulte en deux valeurs significativement différentes :  $U_{iso} = 0,007(1) \text{ \AA}^2$  et  $0,018(1) \text{ \AA}^2$  pour les sites O<sub>eq1</sub> ( $-\frac{1}{4}$ ,  $\frac{1}{4}$ , 0) et O<sub>eq2</sub> ( $\frac{1}{4}$ ,  $\frac{1}{4}$ , 0), respectivement. Dans le même temps, l'oxygène axial a pu être affiné de manière

anisotrope ce qui donne lieu à un ellipsoïde très étendu notamment dans le plan  $ab$  correspondant à un déplacement quadratique moyen de  $0,11 \text{ \AA}^2$ . L'origine d'un ADP si élevé à température ambiante pour l'oxygène apical n'est pas thermique, mais peut *à priori* être due à deux types de distorsions statiques locales : l'inclinaison d'octaèdres relaxant la tension entre les couche de type pérovskite et les couches NaCl [17] et la répulsion stérique entre l'oxygène apical et l'oxygène interstitiel. De plus comme il a été mentionné précédemment la structure est modulée de manière incommensurable. La structure moyenne d'une phase incommensurable est affinée uniquement sur les pics principaux sans prendre en compte les pics satellites et présente généralement des ADP anormalement élevés car ils incluent les effets de la modulation structurale. Dans le cas où la modulation affecterait l'inclinaison des octaèdres, dès que cette dernière sera affinée en prenant en compte l'intensité des pics satellites, les ADP des oxygènes axiaux (qui se retrouveraient fortement affectés par ce type de modulation) diminueront vers des valeurs réalistes correspondant alors uniquement à l'agitation thermique et/ou au désordre statique non périodique.

En comparant ces valeurs d'APD avec la métrique de la maille il est possible de formuler des hypothèses en ce qui concerne l'origine de la distorsion monoclinique à l'échelle de la structure moyenne. A première vue l'axe principal de la déformation de l'ellipsoïde de l'oxygène apical est orienté le long de l'axe  $[010]$ . Ceci suggère que les octaèdres sont principalement inclinés selon la même direction que pour la phase LTO de groupe d'espace  $Bmab$  mais de manière désordonnée ce qui est cohérent avec le fait que l'axe  $b$  soit allongé par rapport à l'axe  $a$  à cause de la déformation de l'angle  $\text{O}_{\text{eq}}\text{-Ni-O}_{\text{eq}}$  qui génère une forte distorsion orthorhombique [29]. Toutefois ce modèle ressemblant à  $Bmab$  - qui de toute évidence ne justifie pas la monoclinicité observée du composé - est en désaccord avec les différentes valeurs  $U_{\text{iso}}$  des deux atomes d'oxygène équatoriaux inéquivalents et la petite mais importante composante le long de  $[100]$  de l'axe principal le plus long de l'ellipsoïde de l'oxygène apical (cf. Figure 4-2 b). Ceci pourrait être expliqué en superposant un second schéma de tilt dans lequel les octaèdres  $\text{NiO}_6$  sont inclinés autour de l'axe  $[110]$ . Dans ce modèle, précédemment proposé par Ganguly *et al.* [17] ce type de tilt écarte un atome d'oxygène équatorial (ici  $\text{O}_{\text{eq}2}$ ) de sa position  $z = 0$ . La distorsion monoclinique est donc le résultat de la différence de distance interréticulaire entre les plans  $(1, 1, 0)$  et  $(1, -1, 0)$ .

Bien que le modèle monoclinique proposé ici n'implique aucun ordre de tilt à longue distance, la présence de pics satellites pourrait être reliée à la position des atomes d'oxygène (et impliquer

également les métaux Ni et Pr) et par conséquent définir un ordre à longue distance incommensurable des tilts des octaèdres. Résoudre une telle modulation structurale, susceptible d'être aussi complexe que celle observée dans  $\text{La}_2\text{CoO}_{4,14}$  [28], est au-delà des possibilités de cette étude par diffraction sur poudre.



**Figure 4-2. a) Représentation de la maille cristalline monoclinique de  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4,22(1)}$  dans le groupe d'espace  $F112/m$ . b) Vue le long de l'axe  $c$  montrant l'orientation des ellipsoïdes de l'oxygène apical et les différences entre les  $U_{iso}$  des oxygènes équatoriaux. c) Schéma de tilt des octaèdres proposé. On représente ici un arrangement local.**

Ce schéma de tilt, bien qu'apparemment désordonné, a été confirmé par la visualisation des cartes de densités électronique obtenues par MEM à partir des données de DRX synchrotron. Grâce à la MEM, on peut raisonner dans la maille moyenne de la même manière que pour les ADP à la différence que les anisotropies complexes de déplacement sont visibles directement alors que l'ellipsoïde limite l'interprétation car de forme trop simpliste. En effet, sur la Figure 4-3 on voit clairement les quatre directions vers lesquelles la densité électronique de l'oxygène apical pointe et ces quatre directions correspondent aux deux schémas de tilts désordonnés mentionnés précédemment qui se superposent.

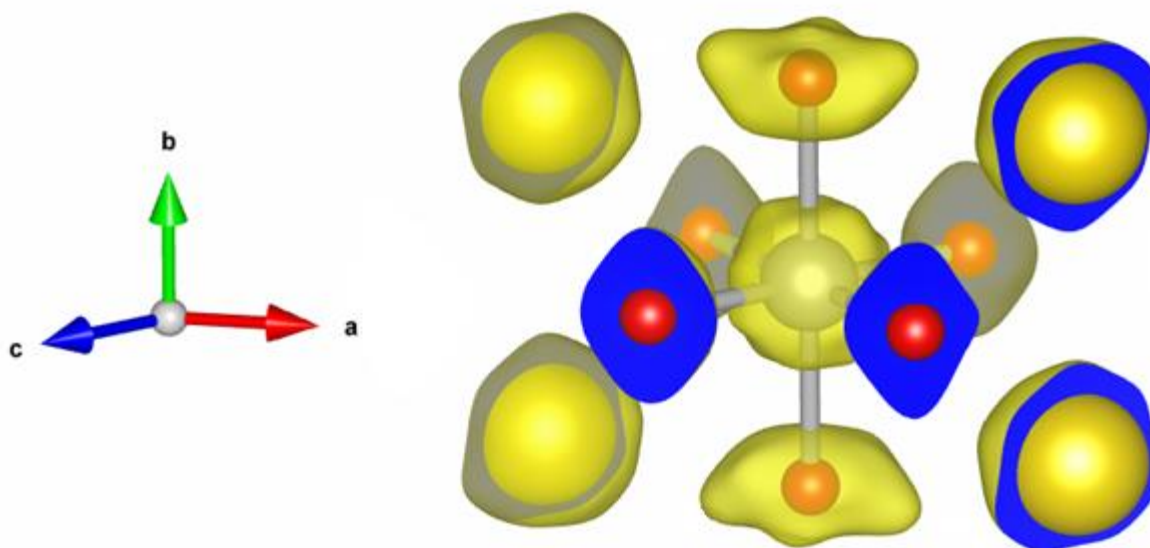
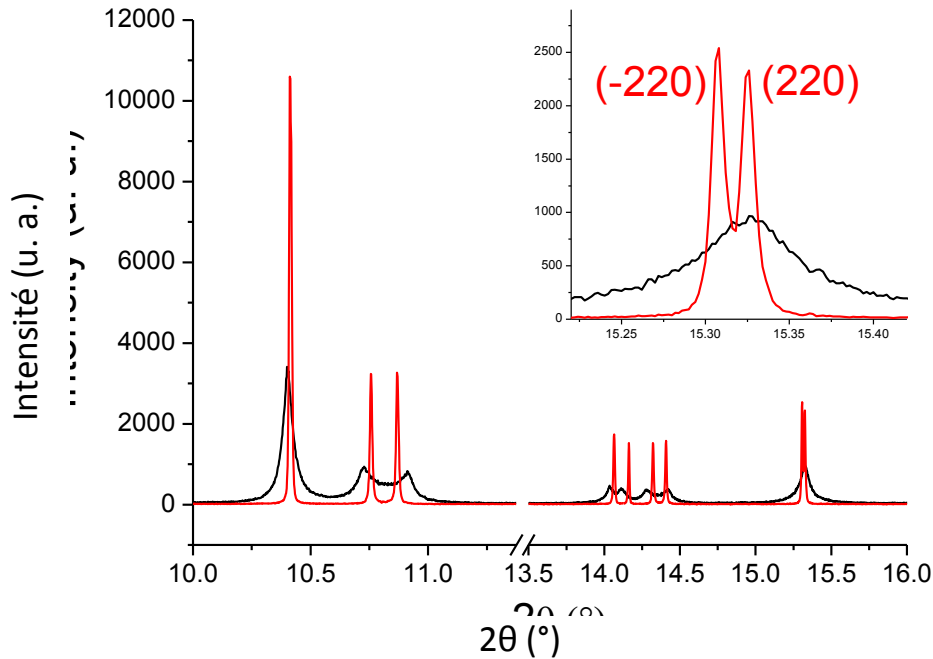


Figure 4-3. Cartes de densité électronique de la couche pérovskite obtenues à partir de la MEM sur des données DRX synchrotron collectées à température ambiante (structure moyenne monoclinique, *i.e.*, sans prise en compte des pics satellites).

## 2.2. $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ commercial

Une comparaison visuelle des diffractogrammes sur poudre de  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4,22(1)}$  céramique et commercial est donnée dans la Figure 4-4. La différence en termes de largeur des pics de Bragg est frappante au point que l'élargissement des pics de l'échantillon commercial ne permet pas de détecter une éventuelle monoclinicité à travers la présence du dédoublement de la réflexion (220).

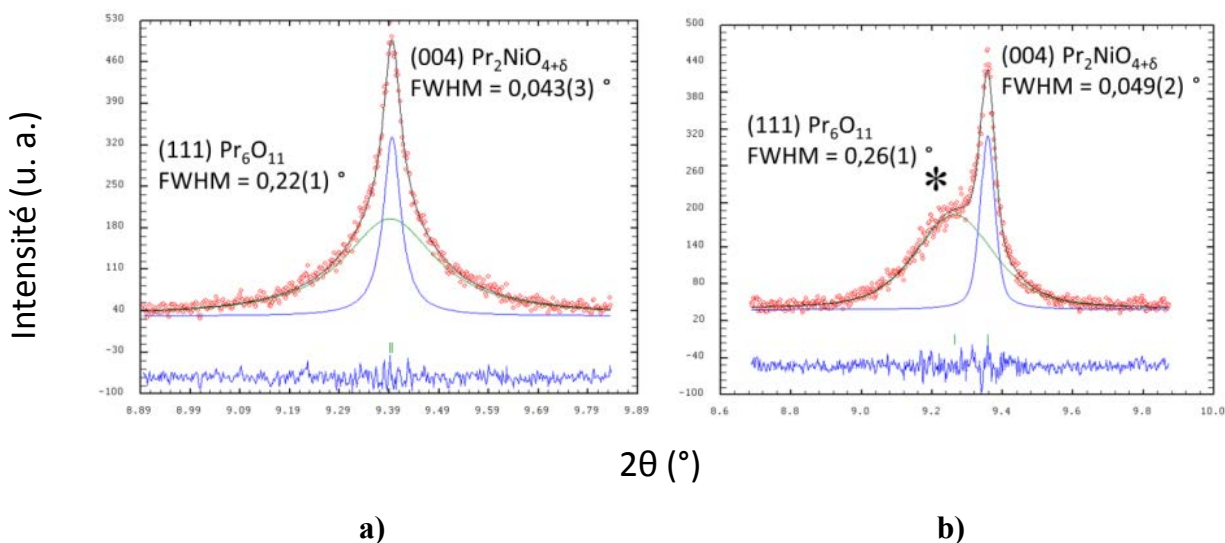


**Figure 4-4. Comparaison des données brutes du  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  céramique (courbe noire) et du commercial (courbe rouge) collectées dans les mêmes conditions à température ambiante.**

Pour le composé commercial, les affinements de Rietveld avec une seule phase se sont avérés insatisfaisants même avec une phase monoclinique car cela mène à des facteurs d'accord trop élevés  $R_p = 20,0 \%$ ,  $R_{wp} = 22,0 \%$  and  $\chi^2 = 8,56$ . En effet les raies (004), (220), (200) et (020) possèdent une intensité intégrée observée bien supérieures à celle calculée. Les éléments de réponse à ce problème proviennent des données collectés à  $420^\circ\text{C}$  où l'expansion thermique décale suffisamment les pics de la phase principale pour révéler par chance la présence d'un second ensemble de pics coïncidant avec ceux de  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  attribués à la phase  $\beta$  de l'oxyde de praséodyme  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ . Pour étayer cette interprétation des ajustements de pics isolés où la phase  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  est présente ont été effectués à température ambiante et à  $420^\circ\text{C}$  et sont montrés dans la

Figure 4-5. On observe que les deux phases conservent une FWHM (pour *Full Width at Half Maximum*) similaire. De plus, les affinements de Rietveld à température ambiante et 420 °C en utilisant deux phases  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  et  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  [30] montre que les fractions massiques restent constantes. En ce qui concerne  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  l'utilisation de la symétrie monoclinique avec le groupe d'espace  $F112/m$  n'a pas apporté d'amélioration significative par rapport à  $Fmmm$  donc ce dernier modèle a été adopté en raison de sa symétrie plus élevée.

La fraction massique de  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  a été estimée à environ 11 % et une telle quantité a été attribuée à une synthèse incomplète. Cette hypothèse est corroborée par l'élargissement des pics et la valeur inhabituelle des paramètres de maille de  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  ( $a = 5,417(1) \text{ \AA}$  versus  $a = 5,468 \text{ \AA}$  lorsqu'il est bien cristallisé [31]) mettant en valeur une très mauvaise cristallisation.

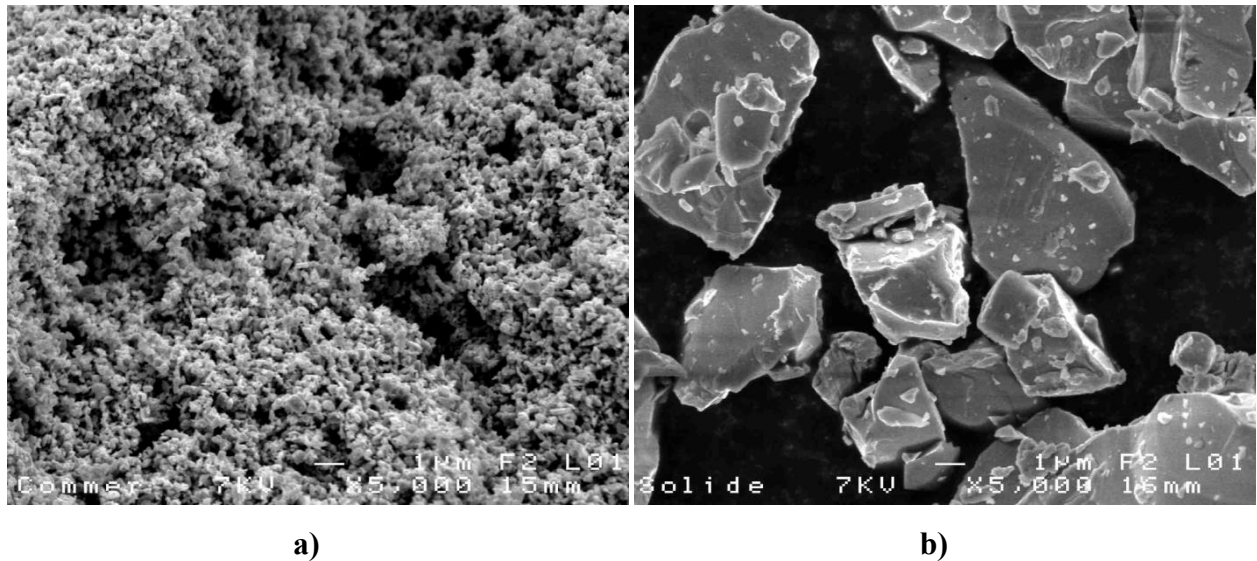


**Figure 4-5. Ajustement d'un seul pic sur le composé commercial collecté à a) température ambiante et b) 420 °C. A 420 °C la deuxième phase est visible et est marquée d'une étoile. D'après les affinements de Rietveld les fractions massiques sont de a)  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  : 88,6(2) % et  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  : 11,4(1) % et b)  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  : 88,7(3) % et  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  : 11,3(1) %.**

Pour étudier l'origine de l'élargissement des pics de diffraction d'un point de vue microstructural, la méthode des largeurs intégrales implémentées dans le logiciel Fullprof a été utilisée pour obtenir le volume apparent moyen des domaines et les microdéformations maximales moyennes apparentes. Plus précisément, la méthode des largeurs intégrales pour chaque pic a été considérée comme la somme d'un terme de microdéformations anisotrope et un d'élargissement anisotrope dû à la taille des domaines décrit comme une extension de la formule Scherrer avec des harmoniques

sphériques. Ainsi l'origine de l'élargissement des pics de l'échantillon commercial de  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  peut être attribué à la fois à la taille avec une taille de domaine moyen apparente de  $0,052 \mu\text{m}$  (avec une anisotropie de  $0,010 \mu\text{m}$ ) et une microdéformation apparente moyenne maximale de  $0,202 \%$  (d'anisotropie de  $0,001 \%$ ). A titre de comparaison  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  céramique présente une taille apparente de cristallites d'environ  $2 \mu\text{m}$  et des microdéformations de  $0,04 \%$  corroborant l'hypothèse d'un échantillon non affecté par des effets significatifs de microstructure.

Les images MEB montrés dans la Figure 4-6 mettent en valeur le fait que la taille de particule pour le composé céramique est d'environ de  $2 \mu\text{m}$  alors que pour le composé commercial elle est comprise entre  $0,1$  et  $0,6 \mu\text{m}$ . Dans les limites de l'approche phénoménologique de l'analyse du profil des pics de diffraction les résultats obtenus suggèrent que les particules détectées par SEM pour l'échantillon céramique correspondent à un seul domaine, alors que pour l'échantillon commercial elles correspondent à l'agrégation d'un ou de plusieurs grains ou domaines cristallins.

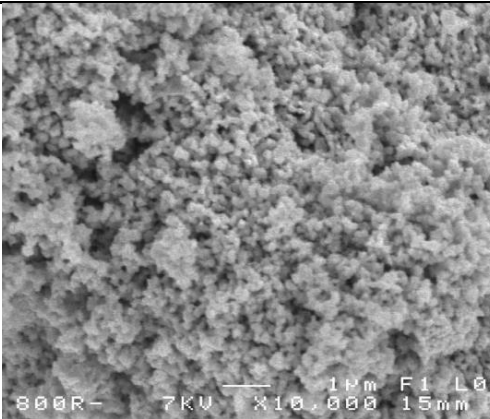
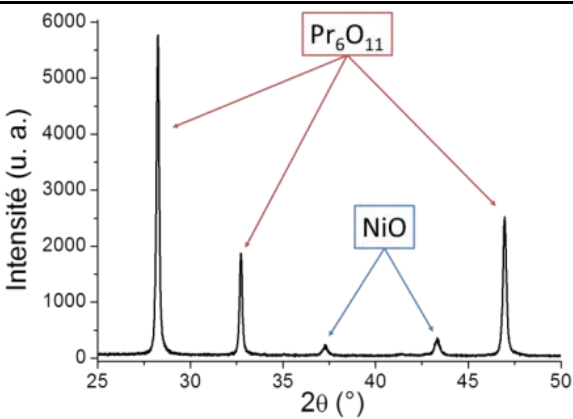
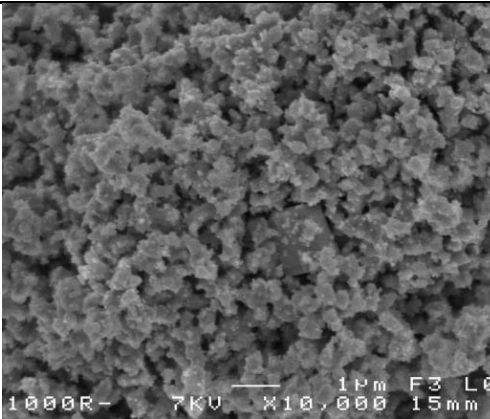
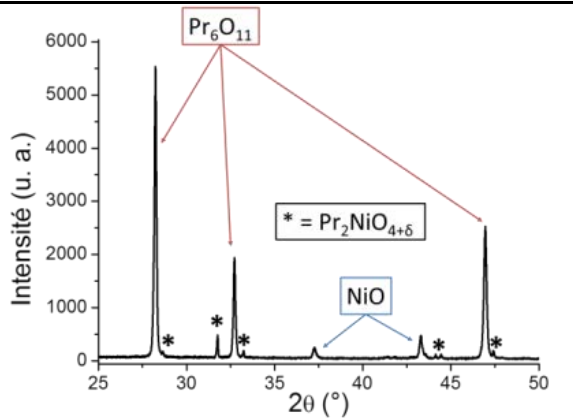


**Figure 4-6. Images MEB avec la même échelle de l'échantillon a) commercial et b) céramique.**

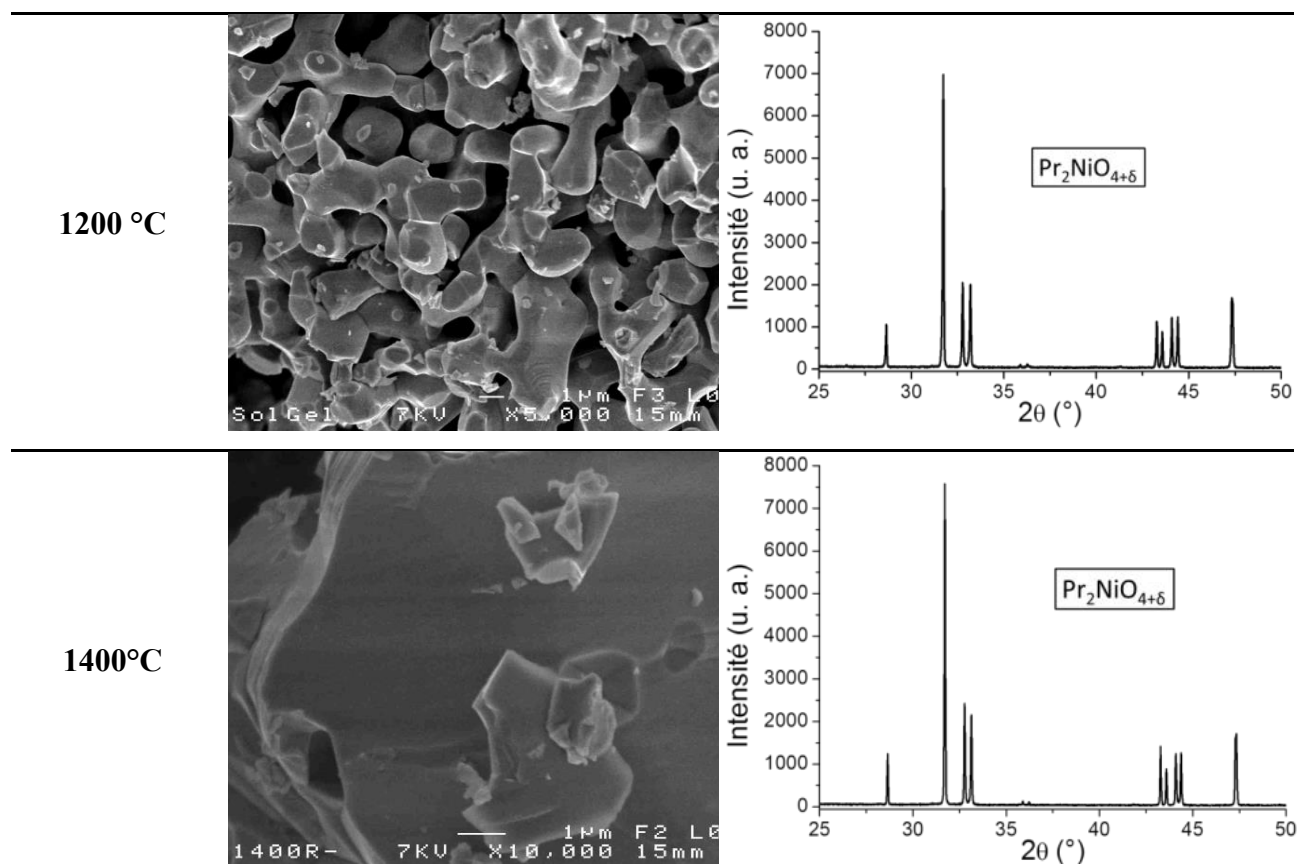


### 2.3. $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ sol-gel

Ne possédant pas de données synchrotron pour le composé sol-gel son analyse microstructurale n'a pu être effectuée de manière rigoureuse et comparable aux deux composés précédents. Cependant de par sa nature la synthèse par voie sol-gel permet de contrôler la morphologie de la poudre. Comme cela a été évoqué dans le chapitre 2 la méthode par voie sol-gel consiste à recuire un précurseur contenant les cations métalliques distribués aléatoirement. Outre la diminution du temps de recuit comparé à la voie solide, la voie sol-gel permet de diminuer les températures à laquelle les phases se forment car l'interdiffusion cationique est largement favorisée. Afin d'étudier la température de recuit sur la morphologie de la poudre obtenue, différents recuits à 800 °C, 1000 °C, 1200 °C et 1400 °C pendant 6 h sous air ont été effectués sur le précurseur. Cela nous permettra d'apprendre quels sont les phénomènes mis en jeu lors de la cristallisation de  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ .

Température de recuit	Image MEB	DRX
800 °C		
1000 °C		





**Figure 4-7. Images MEB avec la même échelle et DRX correspondant du précurseur de  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  après recuit sous air à 800 °C, 1000 °C, 1200 °C et 1400 °C pendant 6 h.**

Le diffractogramme du composé recuit à 800 °C montre qu'à cette température  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  n'a pas pu se former car seuls les oxydes binaires NiO et  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  sont présents. Pour la synthèse par voie sol-gel lors de la cristallisation de  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  il se produit une étape intermédiaire où les oxydes NiO et  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  sont présents.

La présence d'oxyde de praséodyme dans le diffractogramme du composé commercial implique directement la présence de nickel sous la forme d'oxyde. Si on compare l'intensité relative des pics de NiO et  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  il semble évident que pour ce ratio de cations métalliques les pics de la phase NiO n'apparaissent quasiment pas sur le diffractogramme du composé commercial.

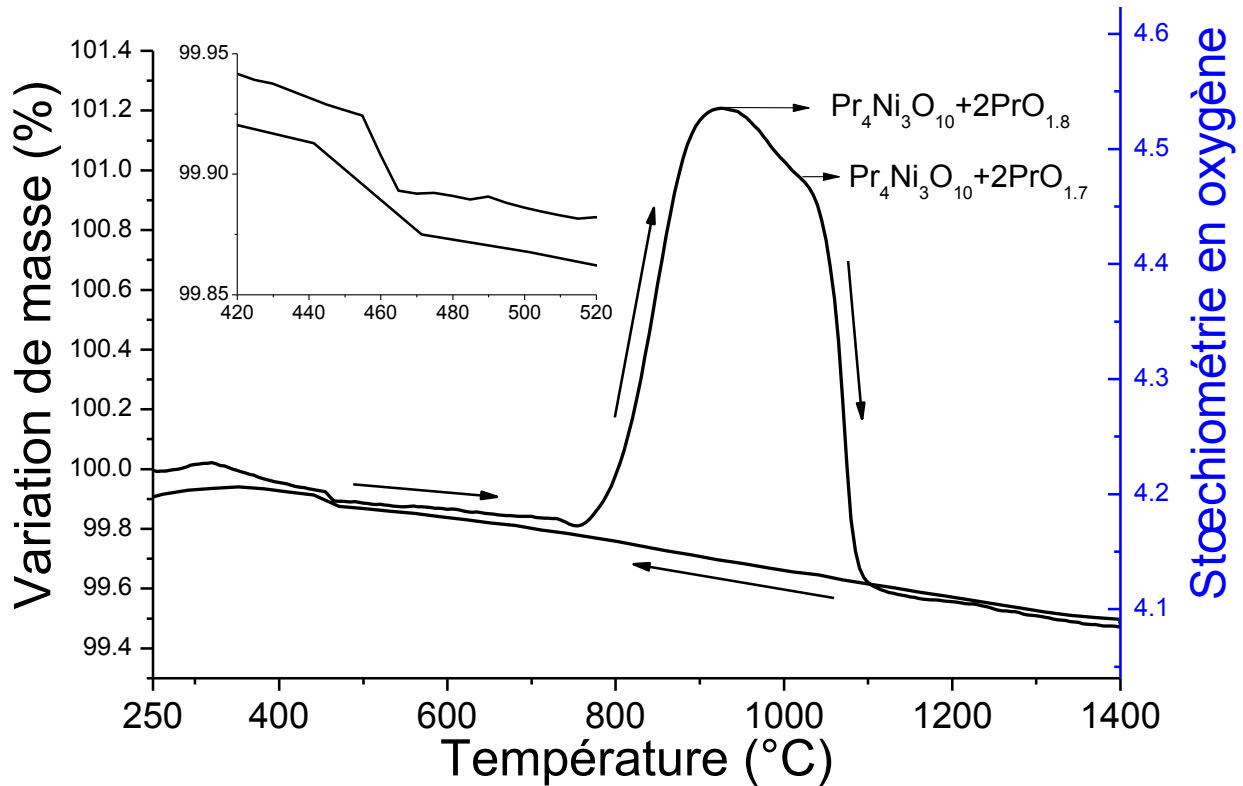
Le diffractogramme du précurseur recuit à 1000 °C montre que les oxydes de nickel et de praséodyme sont toujours majoritaires cependant on observe déjà la croissance des pics relatifs à la phase  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ .

Enfin à 1200 °C la phase  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  est formée et est monophasée. Maintenant si on compare la morphologie des poudres et les diffractogrammes respectifs obtenus à 1200 °C et 1400 °C on remarque que la taille des grains est très nettement supérieure pour le recuit à la plus haute température et les diffractogrammes sont identiques. Pour le recuit à 1200 °C, à partir des images MEB, on observe que la taille des grains est de l'ordre du micromètre alors que pour celui recuit à 1400 °C les grains ont fusionné entre eux car cette température est proche du point de fusion. A l'instar de la synthèse par voie céramique, les très hautes températures de recuit lors de la synthèse par voie sol-gel impliquent des tailles de particules élevées ce qui est préjudiciable en ce qui concerne l'activité électrocatalytique à cause de la diminution de la surface spécifique. Pour le composé recuit à 1400 °C la surface spécifique provient uniquement du broyage de la poudre, or ici seul un broyage manuel a été effectué donc dans le cas où des températures de synthèse élevées sont requises, un broyage mécanique s'impose pour maximiser la surface spécifique. Ceci montre bien l'intérêt de la synthèse par voie sol-gel puisqu'elle permet d'optimiser la température de recuit pour conserver une porosité importante comme dans le cas du composé recuit à 1200 °C.

### 3. Evolution en fonction de la température

#### 3.1. Analyses thermogravimétriques

##### 3.1.1. $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ céramique



**Figure 4-8. ATG sous oxygène (40 ml/min) sur l'échantillon céramique : rampe de chauffage 0,5 °C/min, isotherme à 1400 °C de 6 h et rampe de refroidissement 3 °C/min.**

La Figure 4-8 montre l'ATG sous oxygène réalisée pour l'échantillon céramique. En chauffant jusqu'à 750 °C on observe une légère perte de masse continue due à la désintercalation de l'oxygène interstitiel. Une petite discontinuité autour de 450 °C est observée avec une variation de masse  $\Delta m = -0,05\%$  précédemment attribuée à la transition de la phase LTO vers la phase HTT [18, 19]. Au-delà de 750 °C, on observe une prise de masse très importante précédemment identifiée comme correspondant à la décomposition de  $3\text{Pr}_2\text{NiO}_{4,14}$  vers  $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10-\delta}$  et  $2\text{PrO}_y$  [19]. En continuant le chauffage, on observe une réduction partielle des produits de décomposition autour de 900 °C et la réduction complète et brutale autour de 1100 °C. Le comportement entre 1100 °C et 1400 °C est compatible avec celui de  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  par extrapolation de la perte de masse

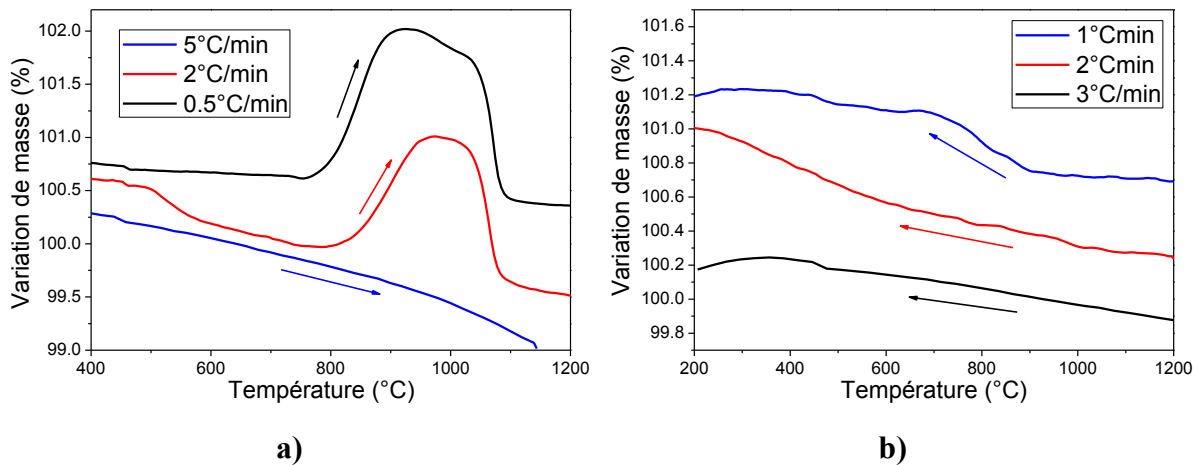
de  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  entre l'ambiante et 750 °C. Pour finir la rampe de refroidissement de 3° C/min utilisée, six fois plus rapide que celle au chauffage, est la même que pour la synthèse et elle suffit à tremper l'échantillon car la décomposition n'est pas observée réversiblement lors du refroidissement.

En prenant en compte les variations de masse et les analyses DRX *ex situ* post-ATG, les différentes pertes de masses entre 900 °C et 1200 °C peuvent être expliquées comme suit :

- i. La perte de masse qui survient autour de 950 °C peut être attribuée à la transformation de la phase  $\alpha$  de  $\text{PrO}_y$  ( $y = 1,83$ ) vers la phase  $\iota$  de  $\text{PrO}_y$  ( $y = 1,71$ ) en accord avec les précédents travaux réalisés sur le système praséodyme-oxygène [19, 32]
- ii. La seconde perte de masse soudaine qui se produit autour de 1100 °C a précédemment été attribuée à la réduction de  $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_{9,75}$  vers  $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_9$  et à la conversion de la phase  $\alpha$  de  $\text{PrO}_y$  ( $y = 1,83$ ) vers la phase  $\sigma$  de  $\text{PrO}_y$  ( $y = 1,6$ ) [19]. Cependant lors du refroidissement, on observe la même discontinuité autour de 450 °C et l'analyse du composé après ATG indique la présence d'uniquement  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ , c'est pourquoi la seconde perte de masse doit être attribuée en toute hypothèse à la recristallisation de  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  autour de 1100 °C. De plus, il est intéressant de noter que cette température correspond à la limite de stabilité thermodynamique de la phase  $\iota$  de  $\text{PrO}_y$  ( $y = 1,71$ ).

Le comportement observé lors du refroidissement de l'ATG (cf. Figure 4-8) et très différent de ce qui a pu être observé auparavant [19]. Ici, aucune prise de masse majeure n'est visible alors que dans l'étude d'Odier *et al.* [19], une prise de masse importante attribuée et interprétée par la formation de  $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_{9,75}$  et de  $\text{PrO}_y$  ( $y = 1,83$ ) a été mise en évidence. Il convient de préciser que les cinétiques des deux expériences sont très différentes : dans notre cas une rampe très lente de 0,5 °C/min a été utilisée lors du chauffage ensuite l'échantillon a été maintenu 6 h à 1400 °C et la rampe de refroidissement utilisée est de 3 °C/min. Dans l'étude d'Odier *et al.* [19] les rampes de chauffage et de refroidissement sont identiques de 5 °C/min et sans isotherme entre les deux rampes. Afin d'étudier ces différences plusieurs autres ATG ont été entreprises en utilisant des rampes de chauffage et de refroidissement différentes : des vitesses plus importantes pour le chauffage et plus lentes pour le refroidissement. Ces expériences mettent en évidence le rôle important que joue la cinétique sur la réaction de décomposition. Comme le montre la Figure 4-9 une rampe de chauffage plus élevée ne permet pas la décomposition de

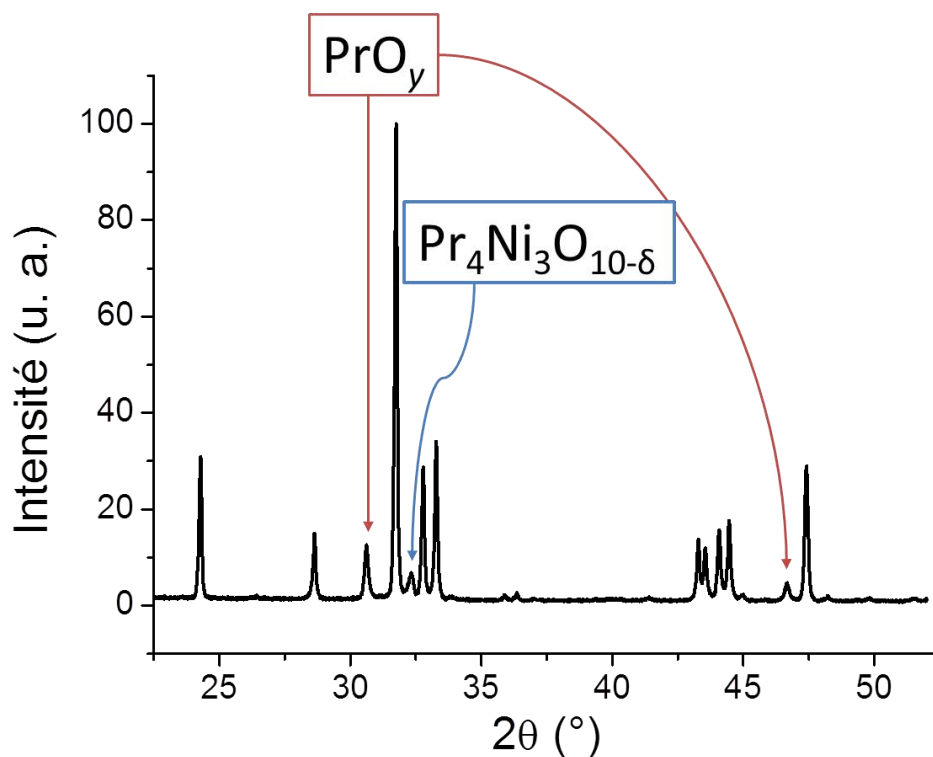
$3\text{Pr}_2\text{NiO}_{4,14}$  vers  $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10-\delta} + 2\text{PrO}_y$  et moins le composé est refroidi rapidement plus il a tendance à se décomposer. La température de la reformation de  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  est indépendante de la vitesse de chauffage ce qui est cohérent avec la limite de stabilité thermodynamique de la phase  $\iota$  de  $\text{PrO}_y$  ( $y = 1,71$ ). Au refroidissement, il a été discuté précédemment que l'utilisation d'une rampe de  $3^\circ\text{C/min}$  est déjà suffisante pour tremper l'échantillon. Pour une vitesse de refroidissement inférieure de  $1^\circ\text{C/min}$ , une prise de masse non négligeable est observée et après DRX interprétée comme la formation d'oxyde de praséodyme au cours du refroidissement, probablement accompagné par  $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10-\delta}$  mais ce dernier n'a pas été détecté par DRX de laboratoire. Il faut cependant noter que la réaction de décomposition n'est pas complètement réversible dans notre cas car pour des rampes identiques de  $2^\circ\text{C/min}$  le comportement lors du chauffage et du refroidissement est complètement différent (cf. Figure 4-9).



**Figure 4-9. Différentes ATG sous oxygène (40 ml/min) pour le composé céramique avec différentes rampes a) de chauffage et b) de refroidissement.**

Au-delà des différences de cinétique observées, la différence en termes de débit d'oxygène doit également être évoquée. Dans notre étude le débit d'oxygène a été maintenu constant à une valeur de 40 ml/min alors dans l'étude d'Odier *et al.* [19], il est de 20 l/h soit environ 333 ml/min. Il est mentionné que le débit d'oxygène est un paramètre important qui influence grandement la décomposition car une diminution d'un facteur 10 du débit d'oxygène décale la réaction vers les températures les plus hautes et diminue la quantité d'oxygène incorporé [19]. L'utilisation de débits élevés augmente localement la pression partielle d'oxygène et donc influe également sur la

cinétique de décomposition qui dans le cas présent est une oxydation. Afin de confirmer l'influence de la pression partielle d'oxygène sur la décomposition de  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  un recuit sous atmosphère d'ozone a été effectué. L'ozone est l'oxydant sous forme gazeux le plus puissant accessible en laboratoire il est plus puissant que l'oxygène ou le chlore. Etant instable il se dégrade facilement en oxygène ce qui limite les températures de recuit à 300 °C. La Figure 4-10 montre le diffractogramme de  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  collecté à température ambiante après un recuit de 12 h sous  $\text{O}_3$ . On observe la croissance de pics relatifs aux produits de décompositions après un recuit à seulement 300 °C ce qui atteste de l'influence de la pression partielle d'oxygène en ce qui concerne cette réaction de décomposition.

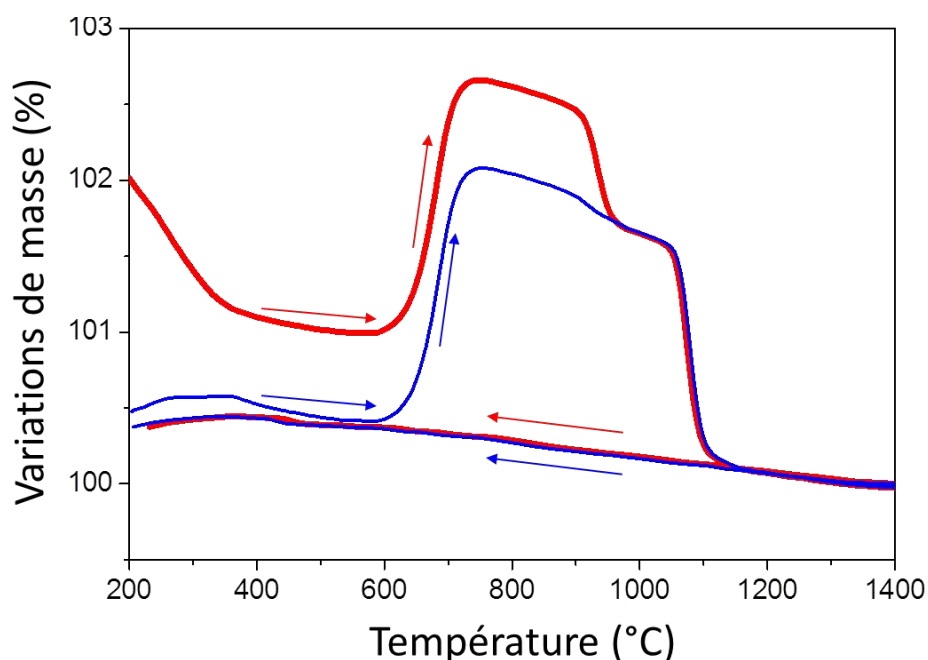


**Figure 4-10.** Diffractogramme de  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  collecté à température ambiante après un recuit de 12 h sous ozone à 300 °C.

Cette étude par ATG avec différente rampe de chauffage et de refroidissement couplée à une étude en oxydation *ex situ* sous atmosphère d'ozone montre que la réaction de décomposition de  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  est très dépendante à la fois de la pression partielle d'oxygène et de la vitesse à laquelle l'échantillon est chauffé/refroidi.

### 3.1.2. $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ commercial

Une ATG sur le composé commercial (cf. Figure 4-11) a été effectuée dans les mêmes conditions que pour le composé céramique. La différence par rapport à l'échantillon céramique est significative avec une perte de masse entre l'échantillon initial et final de près de 2 % (contre 0,1 % pour l'échantillon céramique). Afin de rationaliser cette différence, il est nécessaire de préciser que la DRX synchrotron a permis de détecter une petite fraction massique de  $\text{PrO}_y$  (ce qui implique également la présence de  $\text{NiO}$ ) mal cristallisé dans le matériau de départ et que le diffractogramme après ATG est analogue à celui de l'échantillon céramique sans aucune trace d'oxyde de praséodyme. Compte tenu de ces informations la différence entre la courbe de chauffage et de refroidissement entre l'ambiante et 600 °C doit être attribuée à la cristallisation complète des composés de départ. La perte de masse continue jusqu'à 400 °C peut être attribuée à une éventuelle perte d'eau physisorbée à la surface de l'échantillon.



**Figure 4-11.** ATG sous oxygène (40 ml/min) sur l'échantillon commercial : rampe de chauffage 0,5 °C/min, isotherme à 1400 °C de 6 h et rampe de refroidissement 3 °C/min (courbe rouge). ATG idéalisée pour l'échantillon commercial qui aurait réagi intégralement lors de la synthèse (courbe bleue).

Le maintien des hypothèses concernant la synthèse incomplète du composé commercial - donc en éliminant la contribution la perte de masse d'origine inconnue jusqu'à 400 °C au chauffage et celle des produits de départ – permet d'aboutir à la courbe bleue sur la Figure 4-11. On observe un comportement similaire au composé céramique cependant la différence majeure réside dans la température à laquelle survient la décomposition (600 °C) qui est significativement inférieure à celle observée pour le composé céramique (800 °C). Cette différence n'est pourtant pas surprenante aux vues de la sensibilité de cette réaction de décomposition aux aspects cinétiques car ici la taille des particules est un ordre de grandeur inférieure à celle du composé céramique ce qui favorise l'oxydation donc la conversion de  $3\text{Pr}_2\text{NiO}_{4,14}$  vers  $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10-\delta}$  et  $2\text{PrO}_y$ . On observe également la petite perte de masse autour de 900 °C caractéristique de la conversion de la phase  $\alpha$  de  $\text{PrO}_y$  ( $y = 1,83$ ) vers la phase  $\iota$  de  $\text{PrO}_y$  ( $y = 1,71$ ) ainsi que la recristallisation de  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  autour de 1100 °C liée à la limite de stabilité thermodynamique de la phase  $\iota$  de  $\text{PrO}_y$  ( $y = 1,71$ ).

Cette étude au travers de l'ATG et de recuit sous  $\text{O}_3$  montre que la réaction de décomposition de  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  est à la fois très dépendante de la pression partielle d'oxygène, de la vitesse de chauffage/refroidissement mais également de l'échantillon utilisé ce qui permet d'expliquer en partie les différences de comportement vis-à-vis de l'étude précédente d'Odier *et al.* [19].



### 3.2. DRX synchrotron *in situ*

Bien que la combinaison de l'ATG et de la DRX *ex situ* subséquente nous donne des informations appréciables sur le comportement thermique en condition d'oxydation de Pr<sub>2</sub>NiO<sub>4+δ</sub>, l'utilisation de ces techniques ne permet pas une caractérisation structurale *in situ*. En effet les ATG sont prises *in situ* mais elles ne donnent que les changements de masse macroscopique globaux. Nous présentons ici les résultats d'une expérience de diffraction *in situ* réalisée au synchrotron, sous air, afin d'obtenir des informations microscopiques à haute température et spécifiques à chaque phase en présence dans le matériau étudié.

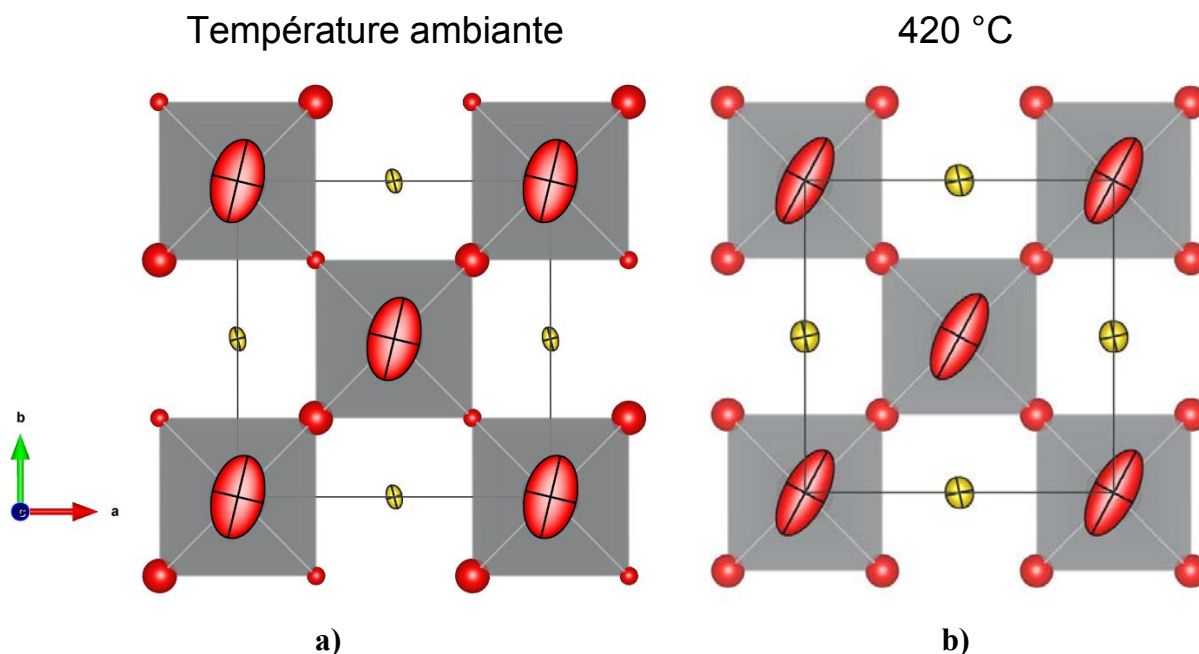
Lors de cette expérience plusieurs diagrammes de 20 minutes ont été collectés à chaque température puis les diffractogrammes identiques à chaque température ont été sommés pour améliorer la statistique de comptage. En fonction de l'ATG (cf. Figure 4-8), les températures choisies pour les collectes de données furent les suivantes : la température ambiante, 420 °C qui se situe avant la transition LTM vers HTT, 480 °C qui se situe après la transition LTM vers HTT et tous les 100 °C à partir de 600 °C jusqu'à 950 °C pour observer l'évolution de la phase HTT à plus haute température, le processus de la décomposition ainsi que les produits de décomposition. De plus, des collectes de données « rapides » ont été effectuées dans la zone de transition LTM vers HTT tous les 10 °C pour apprécier l'évolution de la phase LTM pendant la transition vers la phase HTT.

#### 3.2.1. Pr<sub>2</sub>NiO<sub>4+δ</sub> céramique

##### 3.2.1.1. Transition vers la phase HTT

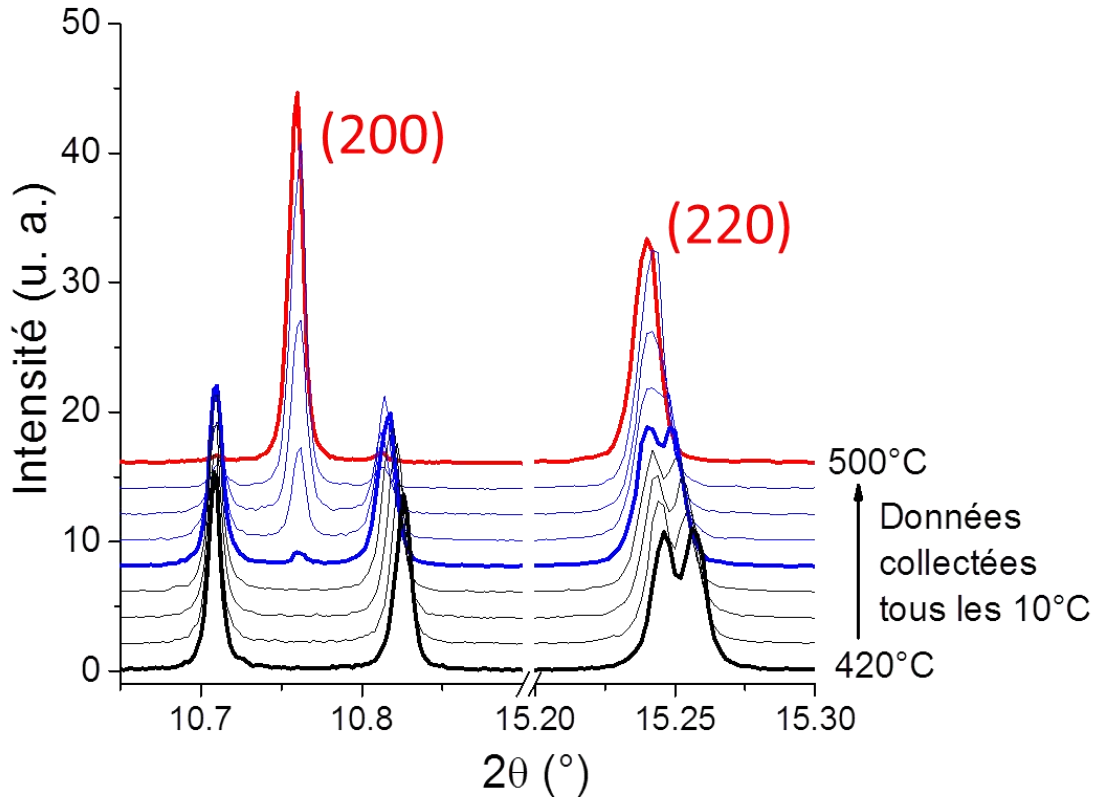
Pr<sub>2</sub>NiO<sub>4+δ</sub> chauffé à 420 °C conserve le groupe d'espace monoclinique *F*112/*m* avec une petite variation des paramètres de maille : environ 0,4 % pour *a* et *b* axes et +0,7 % pour l'axe *c* en raison des effets combinés de la dilatation thermique et la diminution de la distorsion Jahn-Teller liée à une réduction partielle de Ni<sup>3+</sup> comme suggéré par l'ATG. L'angle monoclinique diminue significativement de 90,067(1) ° à 90,038(1) °, de manière concomitante les deux atomes d'oxygène équatoriaux acquièrent un ADP isotrope similaire (0,021(2) et 0,017(2) Å<sup>2</sup>). Cette évolution des ADP est cohérente avec la diminution de la monoclinicité, en revanche comme cela est montré dans la Figure 4-12, l'axe principal le plus long de déplacement ellipsoïde pour l'oxygène apical augmente sa projection sur l'axe [100] ce qui pourrait laisser penser que la monoclinicité se

renforce. Pour expliquer cette contradiction la modulation structurale doit être évoquée mais son influence n'a malheureusement pas pu être évaluée de manière quantitative. En effet, comme cela est décrit dans la sous-section 3.2.4, cette la modulation évolue en fonction de la température à l'instar du composé homologue  $\text{La}_2\text{CoO}_{4,14}$  [28].



**Figure 4-12. Vue le long de l'axe  $c$  montrant l'orientation des ellipsoïdes de l'oxygène apical à a) température ambiante et b) 420 °C.**

La plage de température autour de la transition structurale de la phase LTM vers HTT à 460 °C a été suivie par des acquisitions rapides sur une plage de  $2\theta$  réduite afin d'étudier les variations des paramètres de maille pendant la transition LTM vers HTT. Deux régions distinctes en  $2\theta$  ont été sélectionnées pour suivre l'évolution de la raie (200) de la phase HTT sensible à la différence entre les axes  $a$  et  $b$  et la raie (220) de la phase HTT dont la position dépend de l'écart de l'angle  $\gamma$  par rapport à 90 °. Ces deux régions sont représentées sur la Figure 4-13.



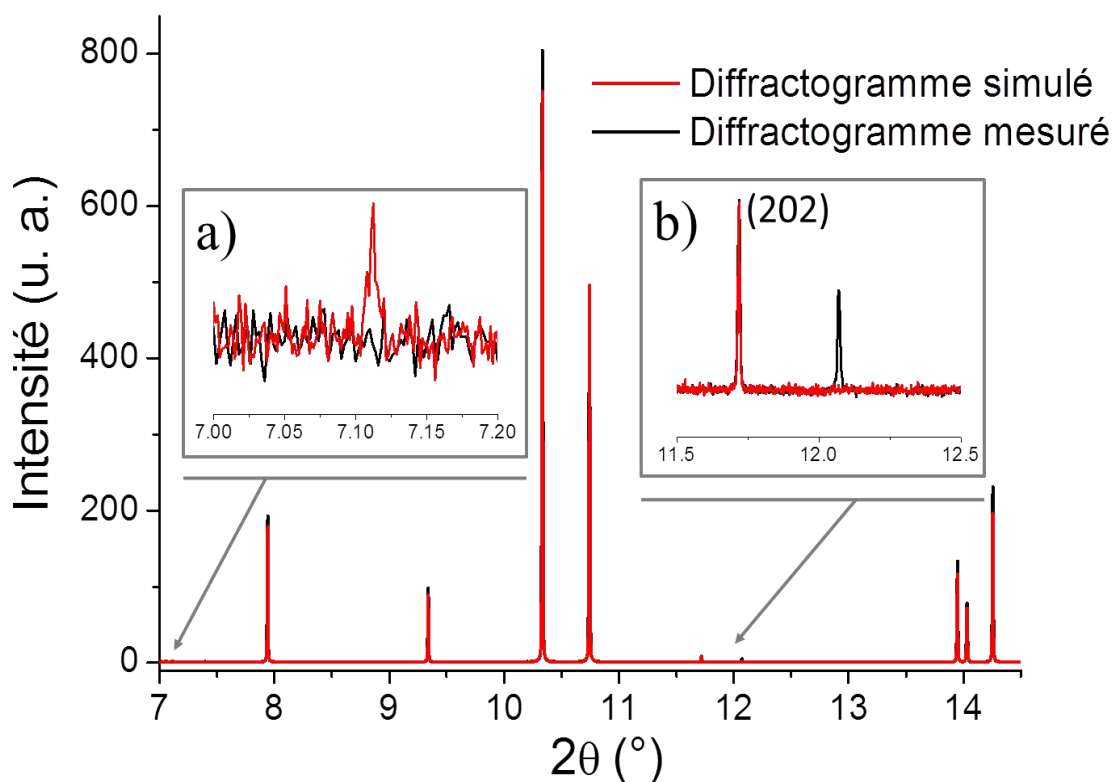
**Figure 4-13.** Collectes rapides de données DRX synchrotron entre 420 °C et 500 °C centrées sur les raies (200) et (220) de phase HTT. La phase LTM est représentée en noire, la zone de coexistence de phase en bleue et la phase HTT en rouge.

Comme visible sur la Figure 4-13 le caractère monoclinique de  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  reste essentiellement préservé lors du chauffage jusqu'à l'apparition de la phase HTT autour de 460 °C. Par conséquent, on peut établir que la phase de LTO n'est pas présente dans le diagramme de phase de  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  pour l'échantillon céramique, en d'autres termes pour ce dernier échantillon seule la phase LTM doit être considérée en dessous de la gamme de température de stabilité de la phase HTT.

À 480 °C, la maille est quadratique et toutes les réflexions ont été indexées dans le groupe d'espace  $F4/mmm$ , correspondant à un centrage non-conventionnel de  $I4/mmm$  (N° 139, transformation  $a-b, a+b, c$ ). Aucune expansion de la maille n'a été détectée par rapport à la phase LTM à 450 °C, le paramètre de maille  $c$  reste inchangé et  $a_{\text{HTT}}$  est égal à la moyenne entre  $a_{\text{LTM}}$  et  $b_{\text{LTM}}$ . Par analogie avec l'étude sur  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  [33] l'augmentation de symétrie se produisant à la transition de phase de LTM vers HTT peut être essentiellement attribuée à la perte complète de cohérence des positions

des octaèdres  $\text{NiO}_6$  à cause de l'agitation thermique élevée. La phase HTT reste stable jusqu'à 600 °C avec seulement une expansion mineure des paramètres de maille et une augmentation générale des ADP.

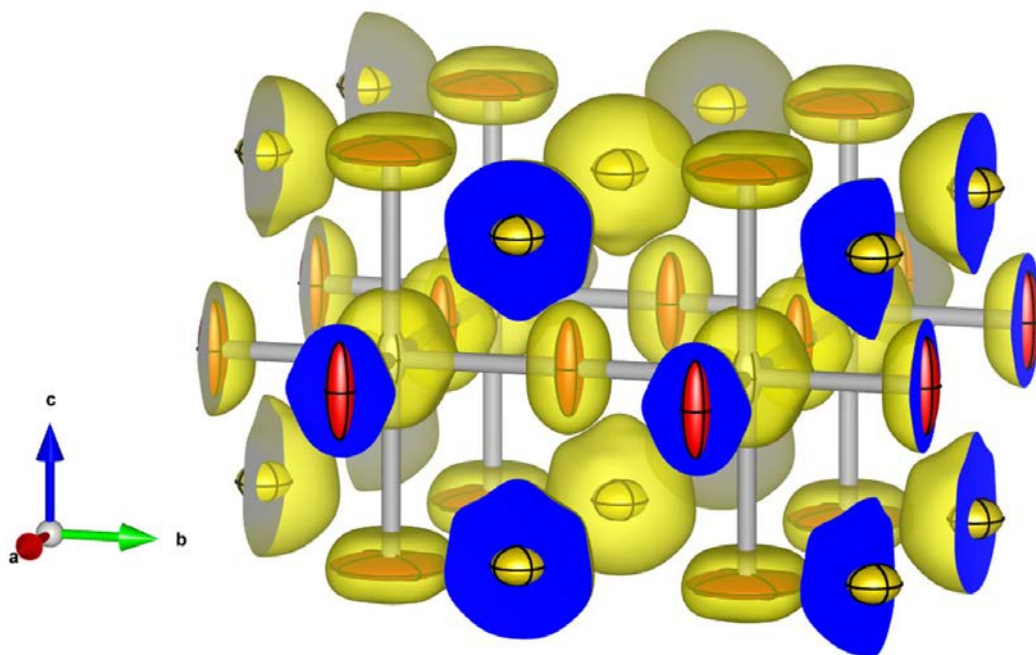
Les diffractogrammes collectés à 480 °C et 600 °C présentent toujours des pics non indexés avec le groupe d'espace  $F4/mmm$ . Allançon *et al.* [18] proposèrent à l'issue d'une expérience de NPD à 527 °C un modèle structural ayant pour groupe d'espace  $P4_2/nm$  (avec  $a \sim 5,5$  Å et  $c \sim 12,5$  Å). La comparaison de ce modèle proposé pour 527 °C [18] a été comparé avec les données collectés à 600 °C au synchrotron. Une simulation réaliste (cf. Figure 4-14) a été effectuée en tenant compte de la même contribution instrumentale qu'au synchrotron et les paramètres de maille ont été ajustés pour compenser la différence de température sur les deux diffractogrammes. Le bruit de fond sur le diagramme simulé est généré automatiquement par le logiciel (FullProf) en utilisant une fonction de génération de nombre aléatoire dans le domaine  $[-1 ; +1]$  et ce nombre est ensuite multiplié par  $\sqrt{y_{obs}}$ .



**Figure 4-14.** Comparaison des diffractogrammes mesuré à 600 °C et calculé pour des conditions similaires à celle de la mesure. a) exemple d'un pic calculé avec le groupe d'espace  $P4_2/nm$  [18] ; b) exemple d'un pic satellite mesuré et non calculé avec le groupe d'espace  $P4_2/nm$  [18].

Cette comparaison permet de mettre en valeur deux aspects montrés au travers des exemples les plus frappants dans la Figure 4-14 a) et b) respectivement : a) le pic de surstructure le plus intense issu de la symétrie  $P4_2/ncm$  est absent du diffractogramme mesuré à 600 °C ; b) bien que la réflexion (202) des diffractogrammes mesuré et calculé coïncident parfaitement, la symétrie  $P4_2/ncm$  ne permet pas d'indexer le pic satellite à 12,07 °2 $\theta$ . Ces deux aspects montrent que la symétrie  $P4_2/ncm$  est inappropriée pour modéliser la phase HTT de  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ . D'après ces résultats on est en mesure d'affirmer que la structure moyenne de la phase HTT de  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  est de groupe d'espace  $F4/mmm$  comportant une modulation structurale incommensurable.

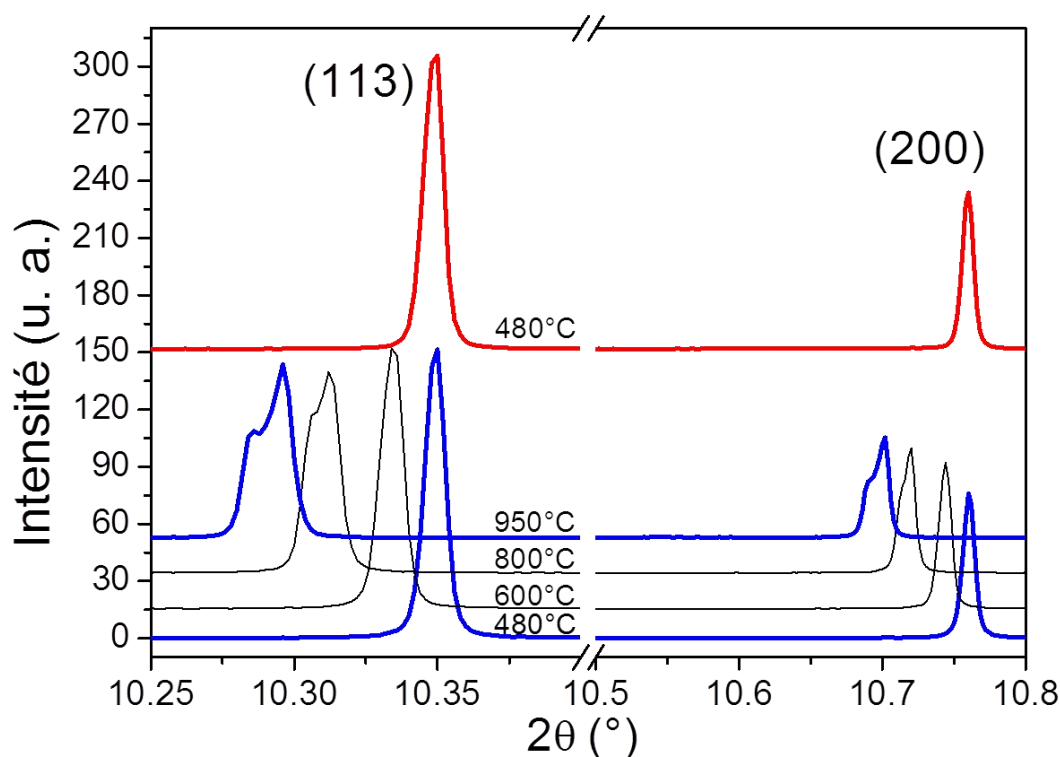
De plus ce groupe d'espace  $P4_2/ncm$  prévoit un tilt des octaèdres  $\text{NiO}_6$  le long de la direction [110] dans une couche de type pérovskite puis le long de la direction [-110] dans la couche inférieure. Cette forte délocalisation de l'oxygène apical dans les directions [110] et [-110] successivement a été modélisée en dédoublant l'oxygène apical le long de ces directions. Or si on se réfère aux cartes de densités électroniques calculées par MEM on n'observe aucune délocalisation de l'oxygène apical adoptant ce schéma, en effet bien que la délocalisation de l'oxygène apical soit très prononcée dans le plan  $ab$ , aucune direction ne semble être privilégiée.



**Figure 4-15. Cartes de densités électroniques de la couche pérovskite obtenues à partir de la MEM sur des données DRX synchrotron collectées à 600 °C dans la phase HTT.**

#### 4.1.1.2. Evolution de la phase HTT

A 800 °C, on observe un épaulement sur tous les pics de diffraction de  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  vers des angles plus petits en  $2\theta$  comme visible dans la Figure 4-16. Ces épaulements correspondent à une autre phase avec la même symétrie quadratique, mais de paramètres de maille légèrement plus élevés. Cette ségrégation de phases de  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  observée à très haute température s'avère être un phénomène réversible, si la température est abaissée à 480 °C, il est en effet possible de remarquer la présence d'une seule phase HTT (courbe en rouge sur la Figure 4-16).



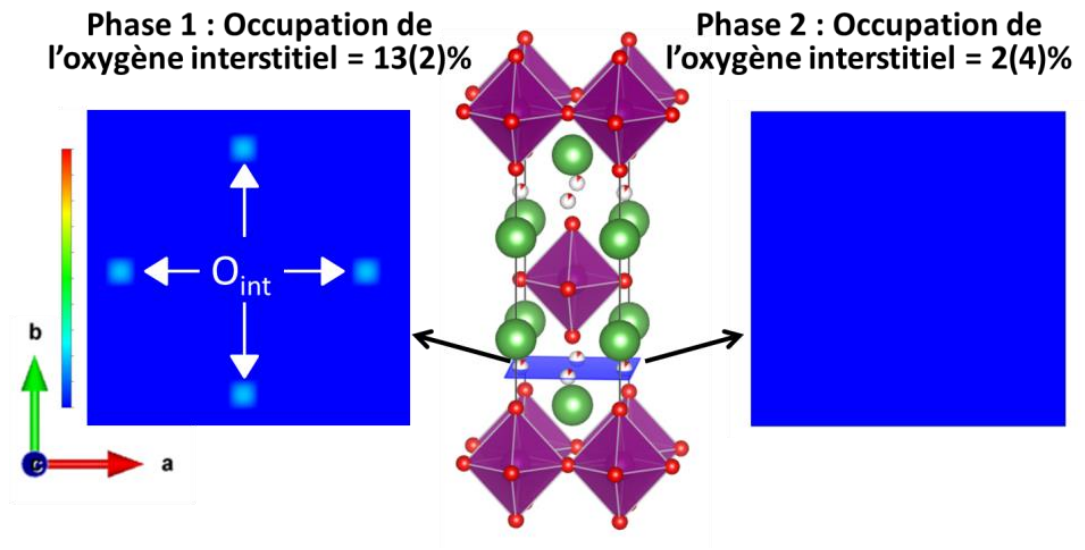
**Figure 4-16. Réflexion (113) et (200) en fonction de la température révélant le dédoublement de chaque réflexion au-dessus de 800 °C. La courbe rouge montre le diffractogramme du composé refroidi à 480 °C attestant de la réversibilité du phénomène.**

Le fait que la deuxième phase conserve la même symétrie que la première avec une très légère différence entre les paramètres de maille (+0,06 % suivant  $a$  and +0,05 % suivant  $c$ ) et que le phénomène soit réversible suggère que cette ségrégation de phase est due à une différence de stœchiométrie en oxygène. En effet, les paramètres de maille des structures de type  $\text{K}_2\text{NiF}_4$  sont fortement corrélés à la stœchiométrie en oxygène et généralement une diminution de l'occupation

de l'oxygène interstitiel correspond à une augmentation du volume de la maille due à la réduction du métal de transition.

Les affinements de Rietveld des diffractogrammes biphasés collectés à 800 °C soutiennent l'hypothèse que cette ségrégation de phase est due à une différence en stœchiométrie en oxygène. De plus, comme l'ATG montre qu'à cette température le composé est toujours sur-stœchiométrique cette différence de stœchiométrie se situe sur le site interstitiel. L'affinement qui a été mené avec deux phases HTT en laissant libre les occupations de l'oxygène interstitiel (les ADP des oxygène interstitiels ont été contraint à la valeur de l'atome d'oxygène équatorial de leur phase respective) ont convergés vers des stœchiométries 4,26(4) et 4,02(8). Toutefois, il convient de souligner que ces facteurs d'occupation bien que pertinents doivent être considérés comme indicatifs : un matériau tel que  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  est très bon conducteur ionique à 800 °C ce qui implique un oxygène interstitiel fortement délocalisés et bien que la DRX synchrotron possède une statistique de comptage élevée et une haute résolution elle reste une sonde modérément sensible à l'oxygène, notamment par rapport à la NPD dont la résolution angulaire ne permettrait en revanche pas de discriminer ces deux phases isostructurales de métrique très proche. De plus, la très faible différence de paramètres de maille observée pour ces deux phases quadratiques ne permet pas de justifier un tel écart de stœchiométrie.

Cependant la visualisation de la coupe dans le plan de l'oxygène interstitiel des cartes de densité électronique issues de la MEM (cf. Figure 4-17) montre que la phase affinée à avec la plus haute stœchiométrie en oxygène présente des traces d'oxygène sur le site interstitiel alors que la deuxième non.



**Figure 4-17. Coupe des cartes de densités électroniques de la couche de l'oxygène interstitiel dans les deux phases HTT obtenues à partir de la MEM sur des données DRX synchrotron collectées à 800 °C. Le contraste utilisé pour la visualisation de densités est le même.**

À 800 °C les fractions en poids de la phase riche en oxygène et pauvre en oxygène de phase sont respectivement de 63,3(5) % et, 36,7(4) %. En outre lors du chauffage jusqu'à 900 °C et 950 °C les produits de décomposition mentionnés précédemment commencent à apparaître ce qui indique la limite de stabilité de la phase HTT dans cette gamme de température.

Comme cela a été souligné dans la section précédente, la décomposition de  $3\text{Pr}_2\text{NiO}_{4,14}$  vers  $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10-\delta}$  et  $2\text{PrO}_y$  est très dépendante de la cinétique du processus, de la différence dans la taille des particules, de la rampe chauffage et de l'atmosphère de réaction qui pourraient changer la réactivité à température plus élevée ou même supprimer totalement la réaction. Pendant l'expérience de DRX synchrotron *in situ* la température a été augmentée par étapes afin de la maintenir constante au cours de chaque mesure. Cette approche correspond à une rampe de chauffage relativement rapide (pas facilement déterminable expérimentalement) par conséquent il n'a été observé qu'une très faible décomposition en  $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10-\delta} + 2\text{PrO}_y$  (la fraction massique estimée par affinement de Rietveld est de respectivement 2,5 % et 1,2 %).



### 3.2.2. $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ commercial

Du point de vue structural, l'échantillon de  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  commercial présente un comportement similaire par rapport au composé céramique jusqu'à 600 °C, à la différence près bien entendu que la distorsion monoclinique n'est pas visible compte tenu de la largeur importante des pics. Cependant en raison de sa grande surface spécifique la réaction de décomposition, qui est une oxydation, bénéficie d'une cinétique plus rapide. Comme le montre la Figure 4-18, la phase HTT est présente jusqu'à 600 °C, cependant à 900 °C,  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  se décompose lentement en  $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10-\delta}$  et  $\text{PrO}_y$  (courbe orange sur la Figure 4-18). De plus, cette décomposition est accompagnée par la conversion partielle de  $\text{PrO}_{1,83}$  [32] (phase  $\alpha$  de  $\text{PrO}_y$  de groupe d'espace  $Fm\bar{3}m$  ;  $a = 5,55$  Å) en  $\text{PrO}_{1,71}$  (phase  $\iota$  de  $\text{PrO}_y$  de symétrie rhomboédrique avec  $a = 6,80$  Å ;  $\alpha = 99,285^\circ$ ) qui se traduit par un épaulement sur les pics de  $\text{PrO}_{1,83}$  vers des angles en  $2\theta$  plus faible.

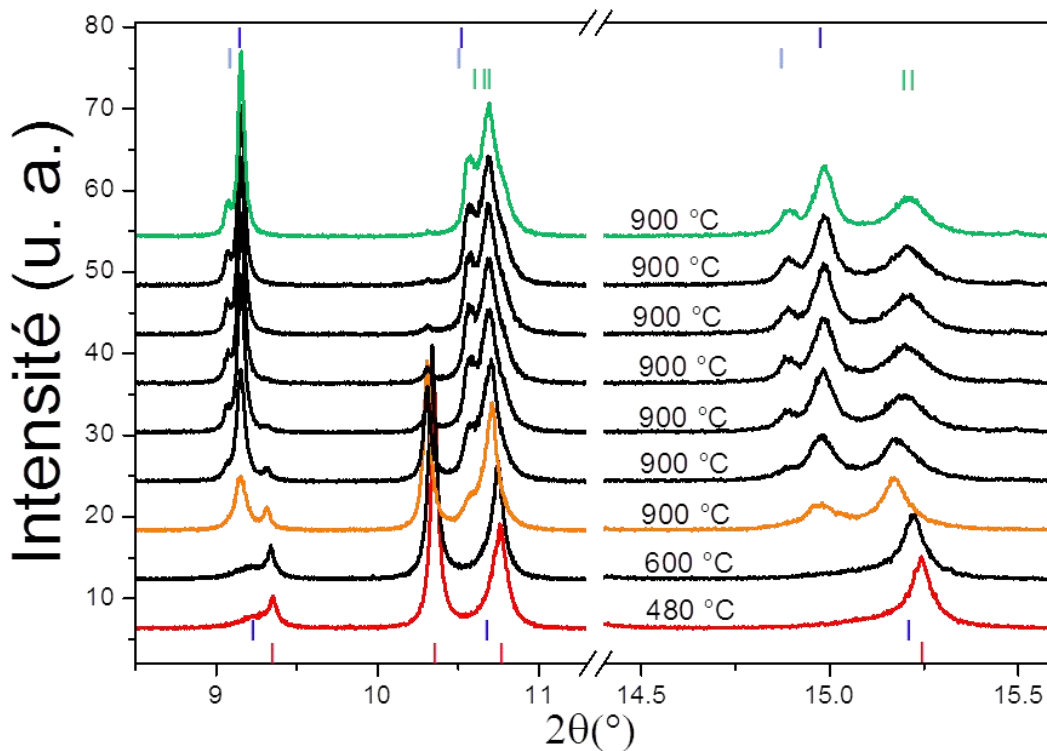


Figure 4-18. Evolutions des diffractogrammes brutes en fonction de la température et du temps pour l'échantillon commercial sous air. Les diffractogrammes collectés à 900 °C ont été collectés toutes les 20 minutes. L'indexation des diffractogrammes est comme suit : en bas les marqueurs rouges correspondent à la phase HTT de  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ , les bleus à l'oxyde de praséodyme présent initialement ; en haut les marqueurs bleus correspondent à  $\text{PrO}_y$  ( $y = 1,83$ ), les cyans à  $\text{PrO}_y$  ( $y = 1,71$ ) et les verts à  $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10-\delta}$ .

### 3.2.3. Influence de la pression partielle d'oxygène sur les produits et la cinétique de décomposition de $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$

Comme cela a été mis en évidence par un recuit sous ozone, la pression partielle d'oxygène joue un rôle primordial lors de la décomposition. Afin d'étudier le comportement structural des différents échantillons, des données de DRX synchrotron ont été collectées en fonction de la température sous oxygène pur, sous 20 % d'oxygène dilué dans l'argon et sous argon pur. En ce qui concerne l'échantillon céramique il n'a pas été possible de mettre en valeur quelque influence que ce soit de la pression partielle sur le comportement structural. C'est pourquoi l'influence de la pression partielle d'oxygène sur les produits et la cinétique de décomposition a été évaluée durant cette expérience de diffraction au synchrotron uniquement pour le composé commercial. Bien que la limitation de la configuration de l'expérience de DRX synchrotron ne pas permettre une description complète du diagramme de phase température- $p\text{O}_2$  plusieurs résultats qualitatifs peuvent en être extraits. La Figure 4-19 montre les données collectées à 900 °C sous atmosphère la plus réductrice (Ar) et la plus oxydante ( $\text{O}_2$ ) accessible lors de l'expérience et met en valeur l'influence de la pression partielle d'oxygène.

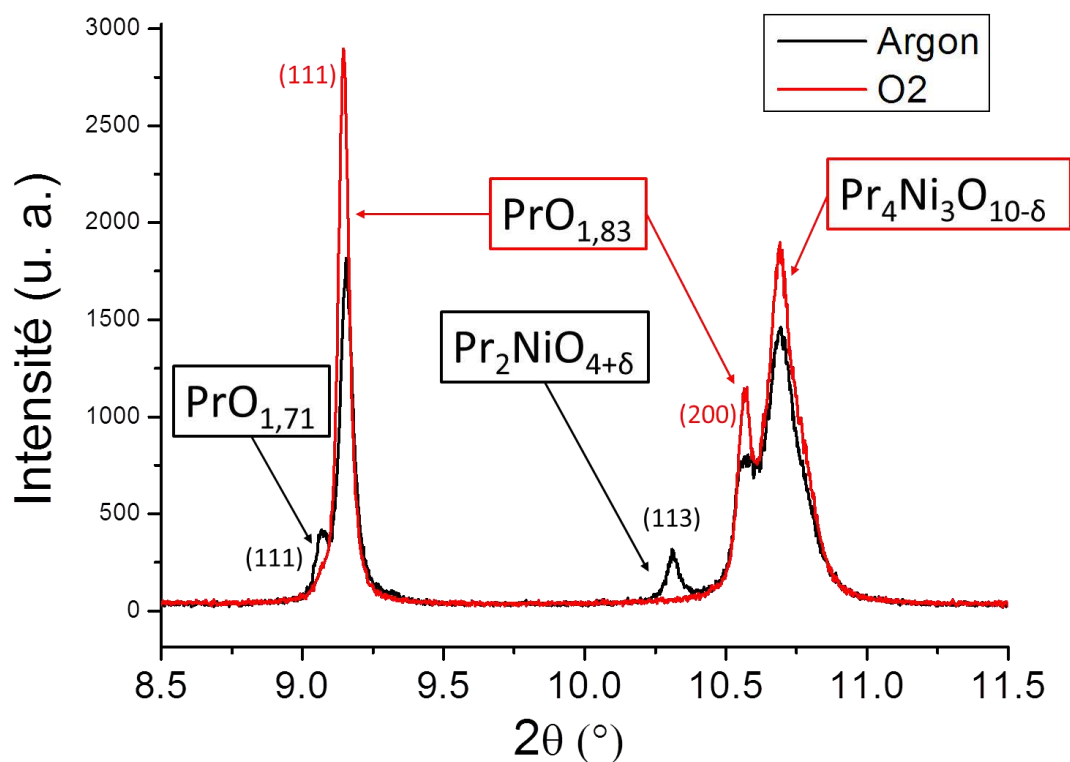
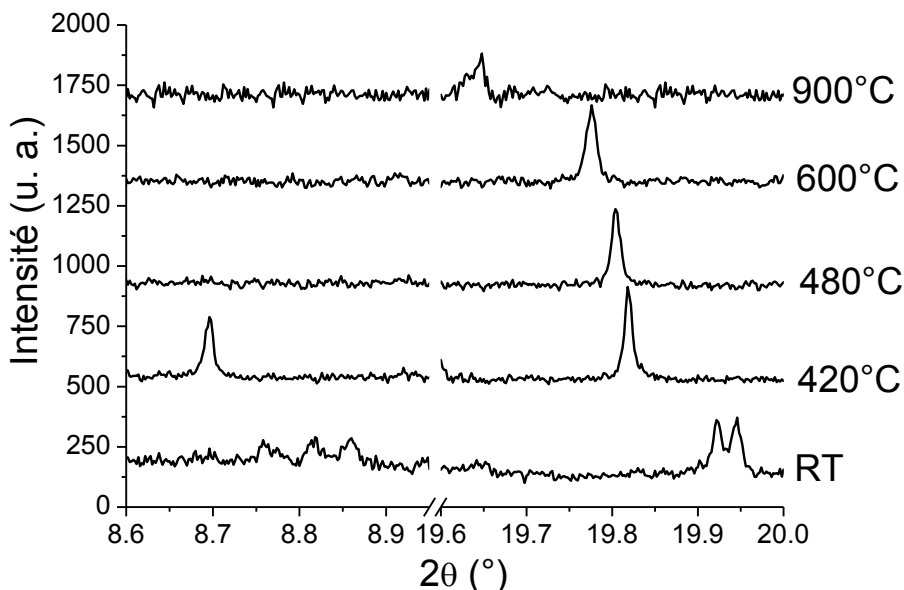


Figure 4-19. Comparaison des données brutes de l'échantillon commercial à 900 °C sous argon (courbe noire) et sous oxygène (courbe rouge).

A 900 °C sous oxygène le composé est complètement décomposé en  $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10-\delta}$  et la phase  $\alpha$  de  $\text{PrO}_y$  (avec  $y = 1,83$ ) tandis que sous argon  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  est partiellement décomposé puisqu'on observe encore la phase initiale. Ceci nous montre l'influence de pression partielle d'oxygène sur la cinétique. En plus de la diminution de la vitesse de réaction, l'atmosphère d'argon implique la ségrégation en deux phases de  $\text{PrO}_y$  : les phases  $\alpha$  et  $\iota$ . Sous argon on observe en plus la formation de la phase  $\iota$  de  $\text{PrO}_y$  (avec  $y = 1,71$ ) ce qui est cohérent puisque cette phase est plus réduite que la phase  $\alpha$  avec (avec  $y = 1,83$ ). Les observations extraites des données de DRX synchrotron sous différentes atmosphère sont cohérentes avec celle observées avec le recuit sous atmosphère d'ozone à savoir que plus l'atmosphère est oxydante plus la décomposition est favorisée.

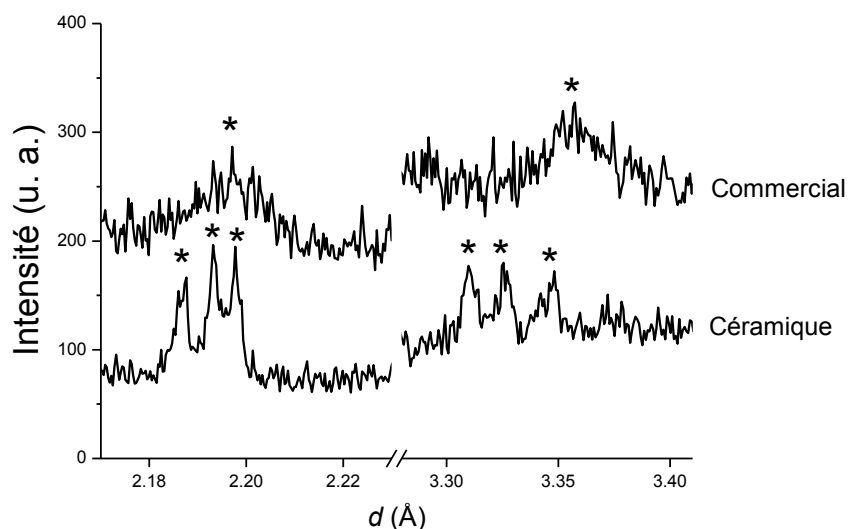
### 3.2.4. Dépendance en température de la modulation structurale

Comme cela été évoqué précédemment il est à noter la présence dès l'ambiante de nombreux pics non-indexés et n'appartenant pas à la métrique de la maille qui doivent être attribués à une modulation structurale incommensurable. Cette dernière est probablement liée à un ordre de tilt des octaèdres  $\text{NiO}_6$  et/ou des oxygènes interstitiels. Le nombre limité de pics satellites observables liés à la modulation ne permet pas la convergence d'une routine d'indexation automatique. En effet, on peut s'attendre à une modulation structurale très complexe comme celle du composé homologue  $\text{La}_2\text{CoO}_{4,14}$  [28]. A titre d'illustration, deux vecteurs d'ondes sont nécessaires pour l'indexation de la modulation de la phase LTO à température ambiante :  $q_{1LTO} = 0,85a^* + 0,75b^*$  et  $q_{2LTO} = -0,23a^* + 0,27b^* + 0,5c^*$ . Ces pics non indexés ne peuvent pas être attribués à des impuretés, en effet, leur évolution en température montrée dans la Figure 4-20 est étroitement liée à celle de la phase  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  : ils évoluent de façon concomitante avec les transitions structurales observées et à 900 °C les pics satellites se retrouvent dédoublés en raison de la ségrégation en deux phases HTT de  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ .



**Figure 4-20.** Evolution en fonction de la température de quelques pics satellites à l'ambiante, 420 °C, 480 °C, 600 °C et 900 °C.

Cependant la résolution structurale de la modulation n'a pas été possible avec les données de diffraction sur poudre. Des mesures de diffraction sur monocristal sont donc nécessaires. Finalement, il est intéressant de souligner que des pics satellites sont aussi présents sur le composé commercial mais en raison de la faible cristallinité de l'échantillon ces pics satellites apparaissent sous forme de bosses comme le montre la Figure 4-21.



**Figure 4-21.** Comparaison des diffractogrammes des échantillons commercial et céramique à température ambiante. Les pics satellites sont marqués d'une étoile.

## 4. Conclusions et objectifs

En résumé, l'expérience de DRX synchrotron haute résolution complétée par des ATG a permis d'étudier la réactivité solide/gaz en fonction de la température, de la pression partielle d'oxygène et de la morphologie de  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ .

$\text{Pr}_2\text{NiO}_{4,22}$  adopte une symétrie monoclinique dès l'ambiante de groupe d'espace  $F112/m$  et l'analyse structurale au travers des ADP et de la MEM a permis de mettre en évidence un schéma de tilt des octaèdre  $\text{NiO}_6$  désordonnés qui consiste en la superposition de deux types d'inclinaison selon les directions  $[100]$  et  $[110]$ . Une telle phase monoclinique doit donc remplacer la phase dite LTO dans le diagramme de phase de  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  puisque la monoclinicité subsiste jusqu'à la transition vers la phase HTT autour de  $450^\circ\text{C}$ .

La présence de pics satellites à température ambiante indique cependant que les tilts ne sont peut-être pas complètement désordonnés mais ordonnés de telle sorte à générer une modulation incommensurable. De plus, cette modulation persiste de manière inattendue à haute température jusqu'à  $900^\circ\text{C}$ .

Une ségrégation de phase à partir de  $800^\circ\text{C}$  inédite pour  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  a été mise en évidence et est induite par une différence de stœchiométrie en oxygène entre deux phases HTT très proches. Dans la gamme de température inférieure, la structure moyenne de la phase de HTT monophasé apparaît ne pas pouvoir être décrite par le modèle  $P4_2/ncm$  proposé dans l'étude [18], mais par la structure désordonnée  $F4/mmm$ .

Finalement, les produits et la cinétique de la réaction de décomposition de  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  vers  $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10-\delta}$  et  $2\text{PrO}_y$  est très dépendante de la pression partielle d'oxygène et de la morphologie de l'échantillon.

Afin d'élucider la modulation structurale de  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  (y compris son évolution en fonction de la température) des études de diffraction *in situ* sur des monocristaux doivent être envisagées.

## Références

1. V. Kharton, V., et al., *Oxygen ion transport in  $\text{La}_2\text{NiO}_4$ -based ceramics*. Journal of Materials Chemistry, 1999. **9**(10): p. 2623-2629.
2. Kharton, V.V., et al., *Ionic transport in oxygen-hyperstoichiometric phases with  $\text{K}_2\text{NiF}_4$ -type structure*. Solid State Ionics, 2001. **143**(3-4): p. 337-353.
3. Ferchaud, C., et al., *High performance praseodymium nickelate oxide cathode for low temperature solid oxide fuel cell*. Journal of Power Sources, 2011. **196**(4): p. 1872-1879.
4. Kharton, V.V., et al., *Transport properties and stability of Ni-containing mixed conductors with perovskite- and  $\text{K}_2\text{NiF}_4$ -type structure*. Journal of Solid State Chemistry, 2004. **177**(1): p. 26-37.
5. Kovalevsky, A.V., et al., *Oxygen permeability, stability and electrochemical behavior of  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ -based materials*. Journal of Electroceramics, 2007. **18**(3-4): p. 205-218.
6. Kovalevsky, A.V., et al., *Stability and oxygen transport properties of  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  ceramics*. Journal of the European Ceramic Society, 2007. **27**(13-15): p. 4269-4272.
7. Yashima, M., N. Sirikanda, and T. Ishihara, *Crystal structure, diffusion path, and oxygen permeability of a  $\text{Pr}_2\text{NiO}_4$ -based mixed conductor  $(\text{Pr}_{0.9}\text{La}_{0.1})_2(\text{Ni}_{0.74}\text{Cu}_{0.21}\text{Ga}_{0.05})\text{O}_{4+\delta}$* . Journal of the American Chemical Society, 2010. **132**(7): p. 2385-2392.
8. Steele, B., *Appraisal of  $\text{Ce}_{1-y}\text{Gd}_y\text{O}_{2-y/2}$  electrolytes for IT-SOFC operation at 500° C*. Solid state ionics, 2000. **129**(1): p. 95-110.
9. Fergus, J.W., *Electrolytes for solid oxide fuel cells*. Journal of Power Sources, 2006. **162**(1): p. 30-40.
10. Yashima, M., *Diffusion pathway of mobile ions and crystal structure of ionic and mixed conductors-A brief review*. Journal of the Ceramic Society of Japan, 2009. **117**(1370): p. 1055-1059.
11. Parfitt, D., et al., *Molecular dynamics study of oxygen diffusion in  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$* . Physical Chemistry Chemical Physics, 2010. **12**(25): p. 6834-6836.
12. Allancon, C., et al., *Influence of oxygen on structural transitions in  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$* . Solid State Ionics, 1994. **74**(3-4): p. 239-248.
13. Saez Puche, R., et al., *Magnetic and X-ray diffraction characterization of stoichiometric  $\text{Pr}_2\text{NiO}_4$  and  $\text{Nd}_2\text{NiO}_4$  oxides*. Solid state communications, 1989. **72**(3): p. 273-277.

14. Sullivan, J.D., et al., *A conventional and high-resolution synchrotron X-ray diffraction study of phase separations in  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$*  Journal of Solid State Chemistry, 1991. **94**(2): p. 337-351.
15. Fernández-Díaz, M., J. Martínez, and J. Rodríguez-Carvajal, *High-temperature phase transformation of oxidized  $\text{R}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  ( $\text{R} = \text{La}$ ,  $\text{Pr}$  and  $\text{Nd}$ ) under vacuum*. Solid State Ionics, 1993. **63**: p. 902-906.
16. Willer, B. and M. Daire, *Combinations of nickel oxide with praseodymium and neodymium sesquioxides*. Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'académie des sciences série C, 1968. **267**(22): p. 1482-&.
17. Ganguly, P. and C.N.R. Rao, *Crystal chemistry and magnetic properties of layered metal oxides possessing the  $\text{K}_2\text{NiF}_4$  or related structures*. Journal of Solid State Chemistry, 1984. **53**(2): p. 193-216.
18. Allançon, C., et al., *Crystal structure of the high temperature phase of oxidised  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$* . Zeitschrift Fur Physik B-Condensed Matter, 1996. **100**(1): p. 85-90.
19. Odier, P., C. Allançon, and J.M. Bassat, *Oxygen Exchange in  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  at High Temperature and Direct Formation of  $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10-x}$* . Journal of Solid State Chemistry, 2000. **153**(2): p. 381-385.
20. Rodriguezcarvajal, J., *Recent advances in magnetic-structure determination by neutron powder diffraction*. Physica B, 1993. **192**(1-2): p. 55-69.
21. Stephens, P.W., *Phenomenological model of anisotropic peak broadening in powder diffraction*. Journal of Applied Crystallography, 1999. **32**(2): p. 281-289.
22. Izumi, F. and K. Momma, *Solid State Phenom.*, 130, 15 (2007). doi: 10.4028. 2007.
23. Ruben, A. and I. Fujio, *Super-fast Program PRIMA for the Maximum-Entropy Method*. Advanced materials Laboratory, National Institute for Materials Science, Ibaraki, Japan, 2004. **305**: p. 0044.
24. Singh, K.K., P. Ganguly, and J.B. Goodenough, *Unusual effects of anisotropic bonding in  $\text{Cu(II)}$  and  $\text{Ni(II)}$  oxides with  $\text{K}_2\text{NiF}_4$  structure*. Journal of Solid State Chemistry, 1984. **52**(3): p. 254-273.
25. Fernandez-Diaz, M., et al., *Structural and magnetic phase transitions in  $\text{Pr}_2\text{NiO}_4$* . Zeitschrift für Physik B Condensed Matter, 1991. **82**(2): p. 275-282.
26. Moret, R., J.P. Pouget, and G. Collin, *Single-Crystal X-Ray Study and Phase Diagram of the Tetragonal-Orthorhombic Transition in the High- $T_c$  Superconductor  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$* . EPL (Europhysics Letters), 1987. **4**(3): p. 365.
27. Demourgues, A., et al., *Additional Oxygen Ordering in  $\text{La}_2\text{NiO}_{4.25}$  ( $\text{La}_8\text{Ni}_4\text{O}_{17}$ ): Electron and Neutron Diffraction Study*. Journal of Solid State Chemistry, 1993. **106**(2): p. 317-329.

28. Le Dreau, L., et al., *Structural Modulation and Phase Transitions in  $\text{La}_2\text{CoO}_{4.14}$  Investigated by Synchrotron X-ray and Neutron Single-Crystal Diffraction*. Inorganic Chemistry, 2012. **51**(18): p. 9789-9798.
29. Radaelli, P., et al., *Structural and superconducting properties of  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  as a function of Sr content*. Physical Review B, 1994. **49**(6): p. 4163.
30. Ferro, S., *Physicochemical and electrical properties of Praseodymium Oxides*. International Journal of Electrochemistry, 2011. **2011**.
31. Treu, B., W. Fahrenholtz, and M. O'Keefe, *Thermal decomposition behavior of praseodymium oxides, hydroxides, and carbonates*. Inorganic Materials, 2011. **47**(9): p. 974-978.
32. Hyde, B., D. Bevan, and L. Eyring, *On the praseodymium+ oxygen system*. Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences, 1966. **259**(1106): p. 583-614.
33. Rodriguez-Carvajal, J., M. Fernandez-Diaz, and J. Martinez, *Neutron diffraction study on structural and magnetic properties of  $\text{La}_2\text{NiO}_4$* . Journal of Physics: Condensed Matter, 1991. **3**(19): p. 3215.







## Chapitre 5. Pérovskites de manganèse et de cobalt

---

Les pérovskites de formule générale  $ABO_3$  ont montré leur efficacité en tant que cathode pour SOFC en présentant à la fois de bonnes performances électrochimiques ainsi qu'une compatibilité thermomécanique satisfaisante avec l'électrolyte YSZ.  $La_{1-x}Sr_xMnO_{3-\delta}$  (LSM) est en effet depuis longtemps le matériau de référence en tant que cathode pour les SOFC [1] puisqu'il possède une conductivité électrique allant jusqu'à 300 S/cm à 900 °C selon le taux de dopage de lanthane. Cependant, ces composés se sont révélés être de mauvais conducteur ionique [2] ce qui limite la réduction de l'oxygène à la zone de point triple (TPB pour *Triple Phase Boundary* : l'interface électrolyte/électrode/gaz).

Plusieurs solutions ont été envisagées pour étendre la zone de TPB comme l'amélioration de la microstructure des matériaux, le mélange du matériau d'électrolyte avec celui de la cathode mais également l'utilisation de conducteurs mixtes. Les recherches se sont portées sur des pérovskites contenant du cobalt sur le site B car il s'avère que  $La_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$  (LSC) présente une excellente conductivité ionique et une conductivité électrique satisfaisante [3] en tant qu'électrode potentielle pour les SOFC. Cependant, il a été montré que l'utilisation de LSC comme matériau de cathode, bien qu'intéressante lorsque la conductivité est considérée, devient moins attractive lorsque le matériau est évalué dans des conditions de fonctionnement [4] car il possède une réactivité élevée vis-à-vis de YSZ qui génère des phases isolantes comme  $SrZrO_3$ , néfastes pour les performances globales de la pile.

La température de fonctionnement des cathodes LSM et LSC combinées à l'électrolyte YSZ se situe au-delà de 800 °C pour obtenir les meilleures performances à la fois des électrodes et de l'électrolyte. Cela nécessite l'utilisation d'alliages coûteux pour les matériaux d'interconnexion et de collecteurs de courant et induit des instabilités à long terme au niveau des différentes interfaces de la pile. Une température de fonctionnement réduite a pour but de diminuer les problèmes de dégradation thermique, de permettre l'utilisation de matériaux d'interconnexion métalliques de faible coût, et pourrait supprimer les réactions entre les composants de la cellule. Pour ce faire, de nouveaux matériaux avec de bonnes performances à basse température en termes de conductivité, de compatibilité chimique et mécanique doivent être identifiés et développés.

L'activité électrochimique de la cathode diminue de façon spectaculaire lorsque la température diminue. Elle devient donc le facteur limitant des performances globales de la cellule. Par conséquent, le développement de nouvelles électrodes à haute activité électrocatalytique pour la réduction de l'oxygène est essentiel pour la réduction des températures de fonctionnement.

Dans ce contexte, la pérovskite double ordonnée sur le site A présente des propriétés de conduction mixte intéressantes comparées à son homologue pérovskite grâce à la localisation des lacunes dans le plan du cation le plus petit : la terre rare. Depuis la découverte de la magnétorésistance géante dans les structures de formule  $LnBaCo_2O_{5+\delta}$  (où  $Ln$  est une terre rare et  $0 \leq \delta \leq 1$ ) [5], ce type de matériaux a attiré l'attention dans plusieurs domaines de recherche notamment celui des conducteurs mixtes. En effet, des études sur les composés  $PrBaCo_2O_{5+\delta}$  (PBCO) [6] et  $GdBaCo_2O_{5+\delta}$  [7] (GBCO) ont permis de mettre en évidence des cinétiques de transport de l'oxygène exceptionnellement rapides à basse température (400 – 600 °C). Par exemple à 600 °C, les coefficients de diffusion de l'oxygène et d'échange de surface de PBCO sont respectivement d'environ  $10^{-5}$  et  $10^{-3}$  cm/s [6], et les valeurs pour GBCO sont d'environ  $3 \times 10^{-7}$  et  $2 \times 10^{-6}$  cm [7]. Les cinétiques rapides d'échange de surface de ces matériaux donnent lieu à leur haute activité catalytique [8] ce qui en font de potentielles cathodes pour SOFC.

Ce chapitre est consacré à l'étude des solutions solides  $NdBaCo_{2-x}Mn_xO_{5+\delta}$  ( $0 \leq x \leq 2$ ) en tant que matériaux potentiels de cathode pour les SOFC. Les composés contenant du cobalt en site B ont l'inconvénient d'avoir des TEC élevés incompatibles avec ceux des électrolytes fonctionnant à températures intermédiaires. La substitution de cobalt par le manganèse a donc été effectuée pour d'une part diminuer le TEC et d'autre part étudier d'éventuelles transitions structurales induites par une substitution cationique. L'ensemble des composés  $NdBaCo_{2-x}Mn_xO_{5+\delta}$  ( $0 \leq x \leq 2$ ) sera synthétisé et évalué en termes de conductivité totale, de réactivité en condition de fonctionnement et de réactivité vis-à-vis des électrolytes fonctionnant à températures intermédiaires tels que  $Ce_{0,8}Gd_{0,2}O_{1,95}$  (GDC) et  $La_{0,8}Sr_{0,2}Ga_{0,8}Mg_{0,2}O_{2,8}$  (LSGM).

Le composé  $x = 0$  présentant une singularité structurale (une distorsion orthorhombique à température ambiante) sera étudié en détails par DRX synchrotron sachant que des surstructures induites par l'ordre des lacunes ont précédemment été mises en évidence pour les composés GBCO et PBCO [9].

D'autre part, le composé  $x = 0$ , étant l'un des meilleurs conducteurs ioniques et électroniques de la famille des pérovskites doubles, la caractérisation extensive de ce composé par NPD *in situ* permettra de caractériser de manière précise sa réponse structurale en conditions d'opérations (environ 900 °C sous air). A ce jour, le mécanisme de diffusion de l'oxygène dans cette famille de matériaux reste incertain, c'est pourquoi il a été décidé d'utiliser à la fois une méthode théorique et une méthode expérimentale afin de tenter d'élucider ce phénomène. Ainsi, la dynamique moléculaire et la NPD combinée à la MEM à haute température seront confrontées dans l'étude de la diffusion de l'oxygène.

# 1. Analyses structurales des composés $\text{NdBaCo}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_{5+\delta}$ ( $0 \leq x \leq 2$ ) à température ambiante

## 1.1. Synthèse et analyses structurales préliminaires

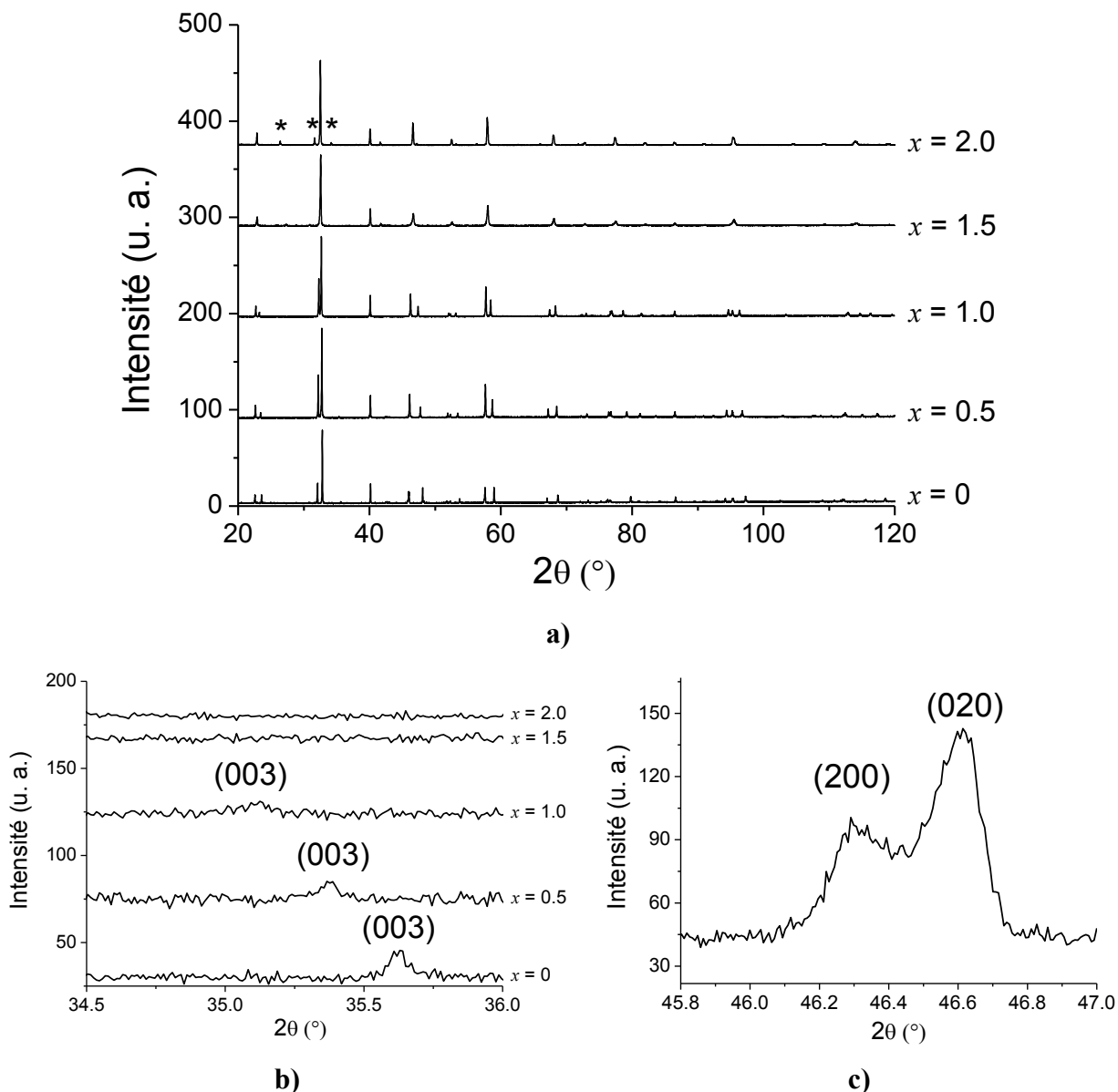
Les échantillons de  $\text{NdBaCo}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_{5+\delta}$  ( $0 \leq x \leq 2$ ) ont été préparés par voie sol-gel en utilisant l'acide citrique et l'EDTA. Des quantités stœchiométriques de  $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ont été dissous dans l'eau. L'acide citrique et l'EDTA ont été ajoutés de telle sorte que le ratio molaire EDTA : acide citrique : cation métallique soit de 1 : 2 : 1. Pour assurer la dissolution complète de l'EDTA, de l'hydroxyde d'ammonium a été ajouté jusqu'à l'obtention d'une solution. Après évaporation du solvant, la résine a été calcinée à 550 °C pendant une nuit. La poudre brune ainsi obtenue a été pastillée et frittée, sous air pour le composé  $x = 0$  et sous argon pour les composés  $0,5 \leq x \leq 2$ , à 1200 °C pendant 12 h et refroidie à 3 °C/min. L'atmosphère d'argon a été nécessaire pour les composés contenant du manganèse pour éviter la formation de la phase pérovskite  $\text{BaMnO}_3$  très stable sous air.

L'ensemble des diffractogrammes collectés après synthèse sont montrés dans la Figure 5-1 a). Ils révèlent que les composés allant de  $x = 0$  jusqu'à  $x = 1,5$  sont monophasés. Seul le composé  $x = 2$  présente plusieurs pics concomitants avec la formation de la phase pérovskite  $\text{BaMnO}_3$ .

La stœchiométrie initiale des composés a été déterminée par titration iodométrique. Les résultats de cette dernière ainsi que les paramètres de maille extraits des affinements de Rietveld sur tous les composés sont données dans le Tableau 5-1.

Il est bien connu que la structure de  $\text{NdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  est très dépendante de l'atmosphère de synthèse et de la vitesse de refroidissement qui va influencer sur la valeur de  $\delta$  [10]. D'après des études précédentes, il a été montré que  $\text{NdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  cristallise soit dans une maille quadratique de groupe d'espace  $P4/mmm$  de paramètres  $a_p \times a_p \times 2a_p$  (où  $p$  fait référence à la maille pérovskite) où  $\delta = 0,85$  [11] soit dans une maille orthorhombique de groupe d'espace  $Pmmm$  de paramètres  $a_p \times a_p' \times 2a_p$  où  $\delta = 0,69$  [12]. Comme indiqué dans le Tableau 5-1, le composé  $x = 0$  de cet étude a une faible valeur de  $\delta$  comparée à celle des autres études ce qui laisse penser que la vitesse de refroidissement de 3 °C/min ne permet pas de maximiser la valeur de  $\delta$  pour donner une structure quadratique. Pour le composé  $x = 0$ , la Figure 5-1 c) montre le dédoublement de la réflexion (200)

en deux pics distincts traduisant une symétrie orthorhombique. Ainsi le composé  $x = 0$  a été affiné en utilisant le groupe d'espace  $Pmmm$  alors que les composés  $x = 0,5$  et  $x = 1$  ne présentant pas de dédoublement de leur réflexion (200) ont été indexés avec le groupe d'espace  $P4/mmm$ .



**Figure 5-1. a) Diffractogrammes collectés à température ambiante sur toute la série  $\text{NdBaCo}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_{5+\delta}$  ( $0 \leq x \leq 2$ ) après synthèse. L'impureté  $\text{BaMnO}_3$  est indiquée par des étoiles – b) Raies (003) traduisant le doublement de la maille selon  $c$  donc l'ordre cationique sur le site A – c) raies (200) et (020) traduisant l'orthorhombicité du composé  $x = 0$ .**

La Figure 5-1 b) montre en détail la zone où se situe le pic de surstructure le plus intense (003) caractéristique du doublement de l'axe  $c$  traduisant l'ordre cationique sur le site A. On observe ici un ordre cationique seulement pour les composés allant de  $x = 0$  à  $x = 1,0$ . La faible intensité du

pic de surstructure (003) pour le composé  $x = 1,0$  est probablement reliée à une stœchiométrie plus élevée que les composés  $x = 0$  et  $x = 0,5$  car l'ordre est moins présent sur l'ensemble de la structure. Il est important de noter ici que seule la taille des cations sur le site A ne permet pas d'obtenir l'ordre cationique. En effet, compte tenu de la stœchiométrie en oxygène élevée des compositions  $x = 1,5$  et  $x = 2,0$ , respectivement de 0,89(3) et 0,98(3), la ségrégation entre Nd et Ba n'est plus permise. L'ordre cationique provient donc d'un compromis entre la taille des cations sur le site A et la stœchiométrie en oxygène initiale. Les composés  $x = 1,5$  et  $x = 2,0$  sont donc indexés dans une maille cubique simple de groupe d'espace  $Pm\bar{3}m$ .

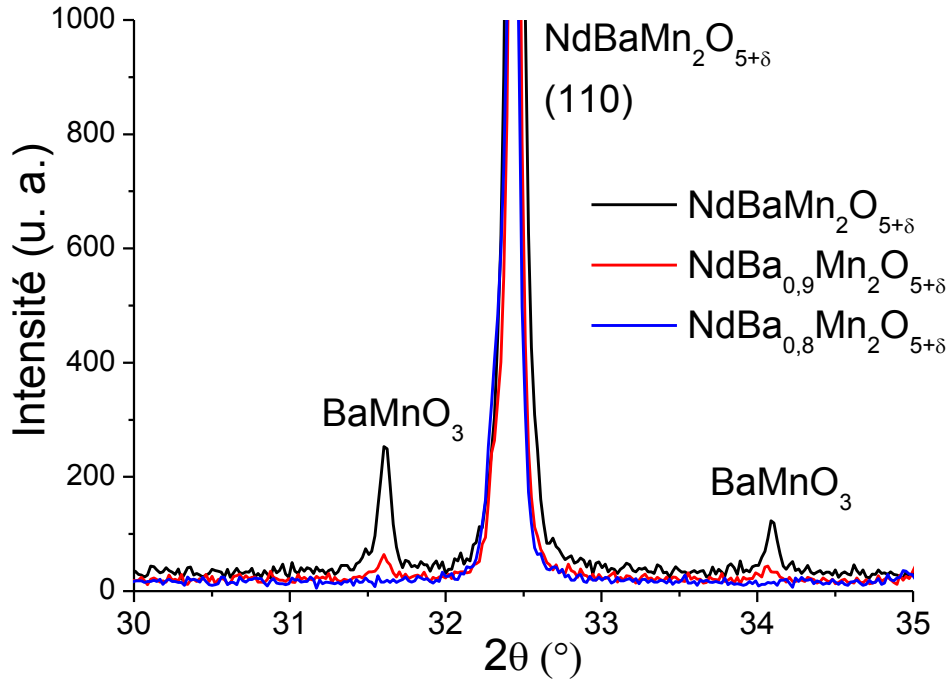
**Tableau 5-1. Groupe d'espace, paramètres de maille, stœchiométrie en oxygène des composés  $\text{NdBaCo}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_{5+\delta}$  ( $0 \leq x \leq 2$ ).**

Taux de manganèse (x)	Groupe d'espace	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Valeur de $\delta$	Degré d'oxydation (Co, Mn)
<b>0</b>	<i>Pmmm</i>	3,95208(3)	3,94560(3)	7,57080(5)	0,55(3)	95 % $\text{M}^{3+}$ 5 % $\text{M}^{4+}$
<b>0,5</b>	<i>P4/mmm</i>	3,94016(4)	-	7,62584(6)	0,56(3)	94 % $\text{M}^{3+}$ 6 % $\text{M}^{4+}$
<b>1,0</b>	<i>P4/mmm</i>	3,92757(3)	-	7,67617(6)	0,67(3)	83 % $\text{M}^{3+}$ 17 % $\text{M}^{4+}$
<b>1,5</b>	<i>Pm<math>\bar{3}m</math></i>	3,89518(5)	-	-	0,89(3)	61 % $\text{M}^{3+}$ 39 % $\text{M}^{4+}$
<b>2,0</b>	<i>Pm<math>\bar{3}m</math></i>	3,89675(3)	-	-	0,98(3)	53 % $\text{M}^{3+}$ 47 % $\text{M}^{4+}$

Comme évoqué précédemment, le composé  $x = 2,0$  comporte l'impureté  $\text{BaMnO}_3$ , à l'instar du système  $\text{La}_{1-y}\text{Ba}_y\text{MnO}_3$  qui pour des compositions riches en baryum ( $y > 0,4$ ) stabilise la pérovskite  $\text{BaMnO}_{3-\delta}$  [13]. La synthèse des composés  $\text{LnBaMn}_2\text{O}_{5+\delta}$  (où  $\text{Ln} = \text{Y}, \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$ ) est décrite dans la littérature comme étant difficile, par exemple pour obtenir une phase pure de  $\text{YBaMn}_2\text{O}_{5+\delta}$  un recuit très long ainsi qu'une atmosphère de synthèse parfaitement maîtrisée (Argon contenant moins de 1 ppm d'oxygène) est nécessaire [14]. Ici, afin de garder des conditions de synthèse



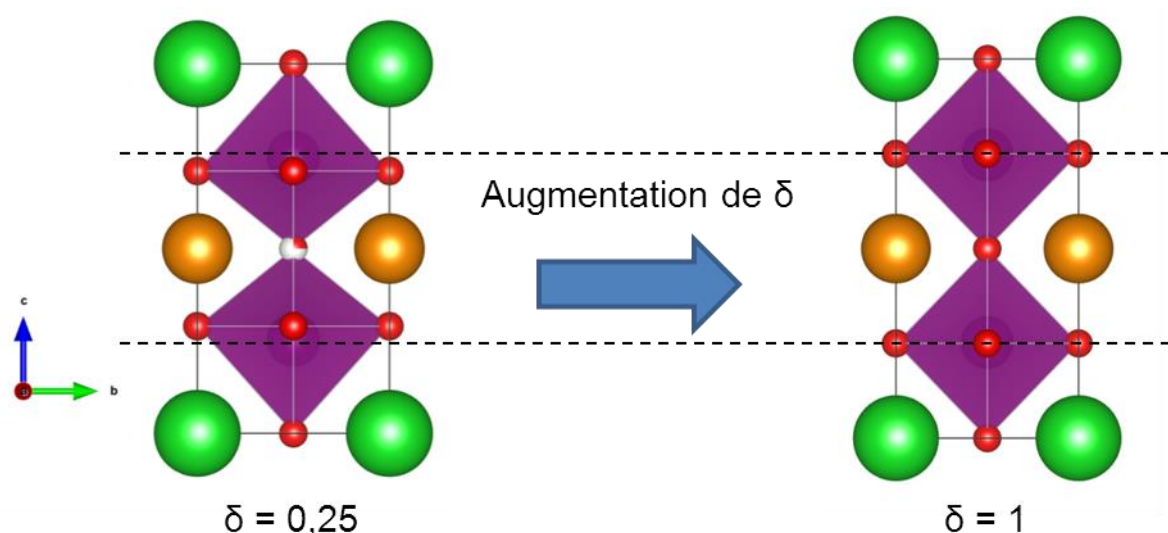
relativement simples, le choix de la diminution du taux de baryum a été fait pour éviter la formation de  $\text{BaMnO}_3$ . Le ratio molaire Ba/Nd a été diminué de 10 et 20 % : la baisse de 10 % diminue de manière significative le taux de  $\text{BaMnO}_3$  alors que la composition  $\text{NdBa}_{0,8}\text{Mn}_2\text{O}_{5+\delta}$  est monophasée. Un déficit de 20 % sur le site A n'est pas un problème pour les applications en tant que SOFC car Pang *et al.* ont montré que les performances de PBCO ont pu être améliorées en introduisant un déficit cationique de baryum sur le site A [15].



**Figure 5-2. Données de DRX brutes à température ambiante de  $\text{NdBa}_{1-y}\text{Mn}_2\text{O}_{5+\delta}$  ( $y = 0 ; 0,1 ; 0,2$ ) recuit sous argon à 1200 °C pendant 6 h.**

La Figure 5-4 montre les évolutions des paramètres de maille et du ratio  $c/a$  en fonction de la quantité de manganèse dans  $\text{NdBaCo}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_{5+\delta}$  ( $0 \leq x \leq 2$ ). Entre les composés  $x = 0$  et  $x = 1$ , tous ordonnés sur le site A, on observe une diminution des paramètres de maille du plan de base en même temps qu'une augmentation du paramètre  $c$ . Cette variation des paramètres de maille est directement induite par la stœchiométrie en oxygène qui passe de 0,55(3) pour  $x = 0$  à 0,67(3) pour  $x = 1$ . Dans les pérovskites doubles, les lacunes sont localisées dans le plan du cation le plus petit, ici le néodyme. L'augmentation de la quantité d'oxygène dans ce plan va exalter la répulsion électrostatique entre les oxygènes équatoriaux présents dans le plan du métal de transition ce qui va avoir pour effet de diminuer la distorsion de la maille comparativement à la pérovskite classique.

L'équilibrage des charges de l'octaèdre d'oxygène autour du métal de transition se fera donc en comprimant le plan équatorial et en allongeant le paramètre  $c$ . Cette variation est schématiquement représentée dans la Figure 5-3 : pour  $\delta = 0,25$ , les octaèdres sont très distordus comparé à la pérovskite classique ( $a > a_p$  et  $c < 2a_p$ ) alors que des valeurs de  $\delta$  plus élevées induisent une diminution de la distorsion ( $a \approx a_p$  et  $c \approx 2a_p$ ). Cette distorsion peut être quantifiée par le ratio  $c/a$  et est directement corrélée avec la valeur de  $\delta$ .



**Figure 5-3. Représentation schématique de la distorsion structurale en fonction de la valeur de  $\delta$  dans les pérovskites doubles.**

Pour les composés  $x = 1,5$  et  $x = 2$ , l'évolution du ratio  $c/a$  en fonction de la quantité d'oxygène se poursuit avec la même tendance, cependant le taux d'oxygène devient trop important et ne permet plus de ségréguer les cations  $\text{Nd}^{3+}$  et  $\text{Ba}^{2+}$  ce qui donne lieu à une transition ordre-désordre entre  $x = 1$  et  $x = 1,5$ . La ségrégation des cations  $\text{Nd}^{3+}$  et  $\text{Ba}^{2+}$  provient de la capacité des cations  $\text{Nd}^{3+}$  à préférer des environnements de coordination inférieures à 12 comparé à  $\text{Ba}^{2+}$ , or compte tenu de la stoechiométrie initiale des composés cette ségrégation n'est plus favorisée.

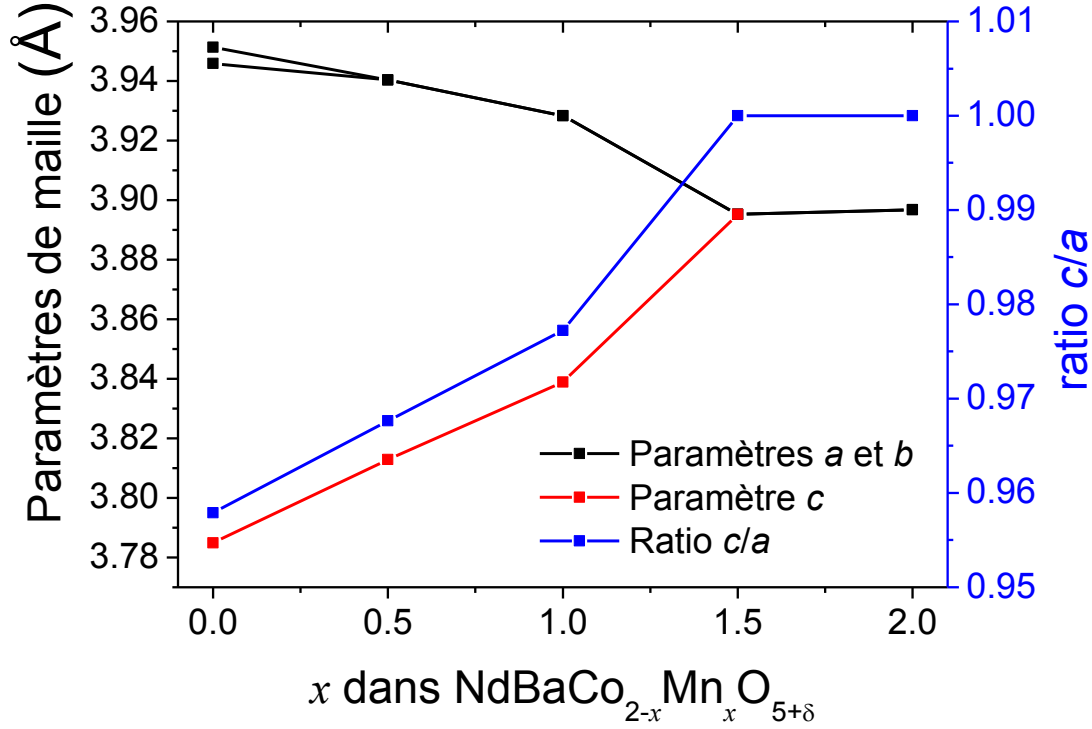


Figure 5-4. Variations des paramètres de maille et du ratio  $c/a$  de  $\text{NdBaCo}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_{5+\delta}$  ( $0 \leq x \leq 2$ ) en fonction de la quantité de manganèse ( $x$ ). Le paramètre  $c$  des phases présentant un ordre cationique sur le site A ( $0 \leq x \leq 1$ ) a été divisé par 2 pour la comparaison avec les phases cubiques ( $1,5 \leq x \leq 2$ ).

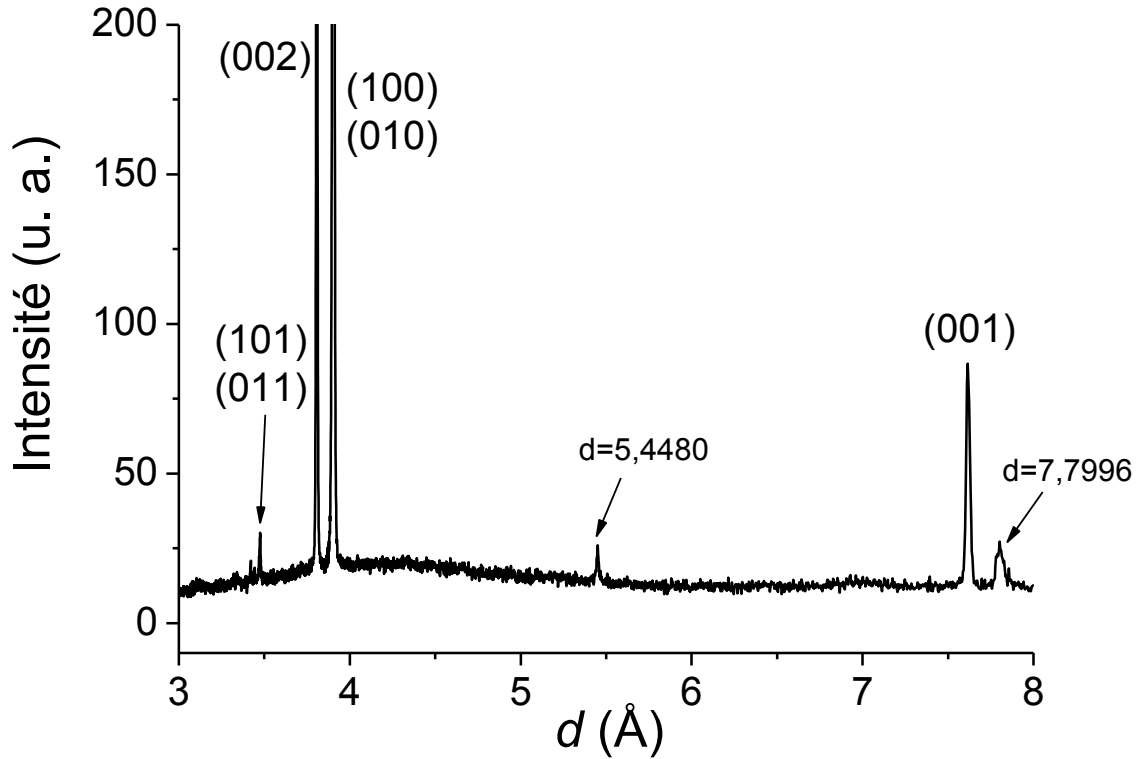
## 1.2. Analyse structurale du composé $x = 0$ par DRX synchrotron

Les analyses préliminaires effectuées par DRX et titration iodométrique nous ont permis d'obtenir des informations quantitatives sur l'ensemble des composés  $\text{NdBaCo}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_{5+\delta}$  ( $0 \leq x \leq 2$ ). Cependant, aucune information tangible ne nous a permis d'expliquer l'orthorhombicité du composé  $x = 0$ . Cependant, en prenant en compte l'étude précédente de Maignan *et al.* [9] sur des composés similaires, il s'avère qu'il existe plusieurs types de maille orthorhombique, déterminées par diffraction d'électrons, qui permettent d'indexer les structures à température ambiante de  $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  :  $3a_p \times 3a_p \times 2a_p$  pour  $\text{Ln} = \text{Ho}$ ,  $a_p \times 2a_p \times 2a_p$  pour  $\text{Ln} = \text{Pr}$  et  $a_p \times 2a_p \times 2a_p$  pour  $\text{Ln} = \text{Gd}$ . Dans cette étude il a seulement été prédit que pour  $\text{Ln} = \text{Nd}$  le type de surstructure  $a_p \times 2a_p \times 2a_p$  existe. Ce type de surstructure se manifeste par une alternance de

pyramides  $\text{CoO}_5$  et d'octaèdres  $\text{CoO}_6$  selon l'axe  $b$  du plan de base. Ainsi, dans le cas idéal où  $\delta = 0,5$  cet ordre se caractérise le long de l'axe  $b$  par la séquence  $\text{Ln-O-Ln}-\square\text{-Ln-O}\dots$

Afin de confirmer l'éventuel lien entre l'orthorhombicité observée et l'ordre des lacunes dans le plan de Nd le long de l'axe  $b$  des données de DRX ont été collectés au synchrotron SOLEIL sur la ligne de lumière CRISTAL. Pour cette expérience un diffractomètre haute résolution à deux cercles a été utilisé avec une longueur d'onde de  $0,5113 \text{ \AA}$ .

En première approche, un affinement de Le Bail a été effectué en utilisant la maille obtenue par DRX laboratoire  $a_p \times a_p' \times 2a_p$  donnant les paramètres de maille :  $a = 3,90763(1) \text{ \AA}$ ,  $b = 3,89982(1) \text{ \AA}$  et  $c = 7,61302(2) \text{ \AA}$ . Il convient de préciser que l'échantillon utilisé pour l'expérience n'est pas le même que celui décrit dans la section précédente. Celui utilisé pour les expériences de diffraction est de composition  $\text{NdBaCo}_2\text{O}_{5,74}$  (déterminée par titration iodométrique) la stœchiométrie plus élevée de ce dernier a induit une évolution des paramètres de maille (diminution de  $a$  et augmentation de  $c$  corrélés avec la stœchiométrie en oxygène) cohérente avec le comportement mis en valeur précédemment. Bien que cette maille permette de bien ajuster le diagramme calculé au diagramme observé, il reste des pics non-indexés. Les pics non-indexés les plus intenses ont la particularité de se trouver à des valeurs de  $d$  dans l'espace réciproque multiple du paramètre  $b$  comme indiqué sur la Figure 5-5. La présence de ces pics de surstructure nous permet d'affirmer que la maille cristallographique doit être doublée le long de l'axe  $b$  pour affiner ce diagramme de manière correcte.



**Figure 5-5. Partie du diffractogramme brut collecté au synchrotron à température ambiante de NdBaCo<sub>2</sub>O<sub>5,74</sub>. L'indexation a été faite dans la maille  $a_p \times a_p' \times 2a_p$  de groupe d'espace  $Pmmm$ . Les pics non-indexés sont indiqués par leur position en  $d$ .**

Une fois la surstructure  $a_p \times 2a_p \times 2a_p$  déterminée, l'affinement de Rietveld a pu être mené et donne les résultats listés dans le Tableau 3-1. Les ADP des atomes d'oxygènes qui se trouvent dans le même plan horizontal ont été contraints à une valeur identique. Les occupations des sites d'oxygène affinées à des valeurs supérieures à 1 ont été fixées à 1,0. L'analyse structurale confirme qu'il y a bien un ordre des lacunes dans le plan du néodyme le long de l'axe  $b$ , cependant la valeur de  $\delta$  étant supérieure à 0,5 on n'observe qu'un ordre partiel de ces dernières. Le cas où les lacunes sont complètement ordonnées est montré sur la Figure 5-6 b) et ne se produit que pour  $\delta = 0,5$ . Il mène à une alternance de pyramides  $\text{CoO}_5$  et d'octaèdres  $\text{CoO}_6$  selon l'axe  $b$  sur l'ensemble de la structure. Dans notre cas où  $\delta < 0,5$  (cf. Figure 5-6 a), ce phénomène ne peut se produire que localement.

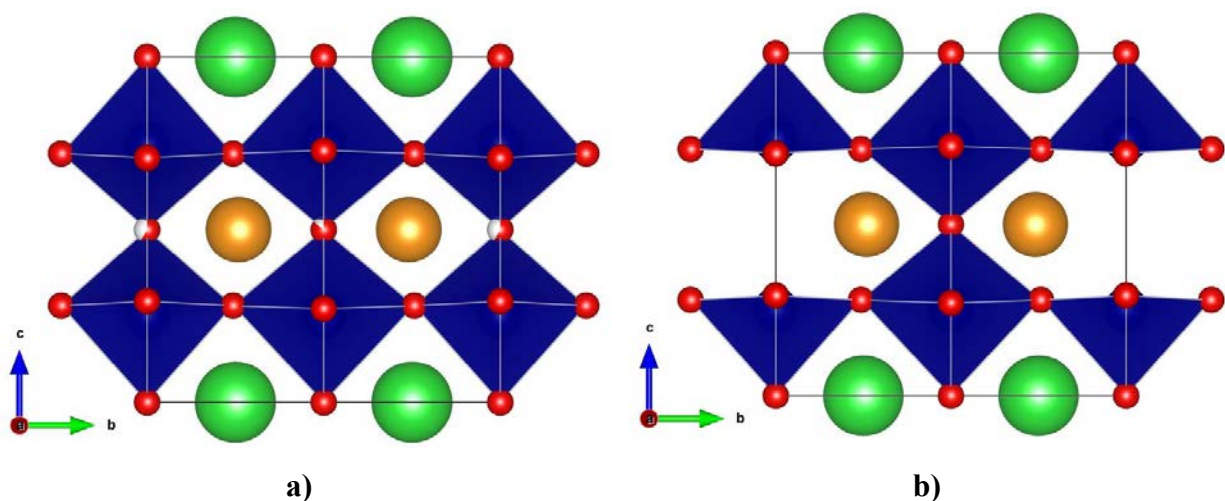


Figure 5-6. a) Structure de  $\text{NdBaCo}_2\text{O}_{5,72(2)}$  présentant un ordre partiel des lacunes – b) Cas où les lacunes sont complètement ordonnées pour la composition  $\text{NdBaCo}_2\text{O}_{5,5}$ .

Tableau 5-2. Paramètres structuraux à température ambiante de  $\text{NdBaCo}_2\text{O}_{5,72(2)}$  obtenus à partir de DRX synchrotron.

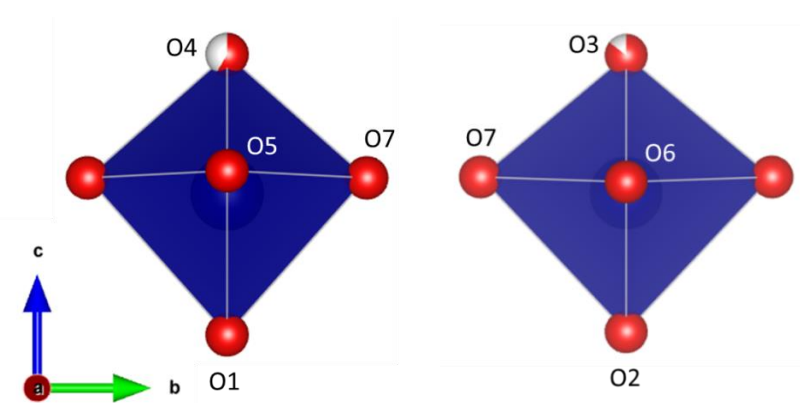
Atomes	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$B_{\text{iso}} (\text{\AA}^2)$	Occupation
Nd	0,5	0,25894(7)	0,5	0,50 (1)	1
Ba	0,5	0,25	0	0,37(1)	1
Co1	0	0,5	0,2509(2)	0,29(3)	1
Co2	0	0	0,2517(2)	0,22(3)	1
O1	0	0	0	0,5(1)*	1 <sup>#</sup>
O2	0	0,5	0	0,5(1)*	1 <sup>#</sup>
O3	0	0,5	0,5	1,9(3)**	0,86(1)
O4	0	0	0,5	1,9(3)**	0,57(1)
O5	0,5	0	0,293(1)	0,71(3)***	1 <sup>#</sup>
O6	0,5	0,5	0,271(1)	0,71(3)***	1 <sup>#</sup>
O7	0	0,2433(5)	0,2799(7)	0,71(3)***	1 <sup>#</sup>

Groupe d'espace  $P4/mmm$  (N° 47) :  $a = 3,90765(1) \text{ \AA}$ ,  $b = 7,79967(2) \text{ \AA}$  et  $c = 7,61291(2) \text{ \AA}$ ,  $R_{\text{wp}} = 10,1 \%$ ,  $R_p = 8,61 \%$ ,  $R_{\text{Bragg}} = 2,32 \%$  et  $\chi^2 = 1,54$ . (#) valeur affinée supérieure à 1 donc ramenée à 1.

La configuration géométrique des polyèdres montrée dans le Tableau 5-3 illustre les distorsions structurales induites par le taux de lacune. Comme cela a été évoqué précédemment, le taux de lacune va jouer principalement sur la distance entre les sites partiellement lacunaires (O4 et O3) et les sites équatoriaux (O5, O6 et O7). Ici, les deux polyèdres partagent l'atome d'oxygène O7 donc la principale différence entre les polyèdres centrés en Co2 et en Co1 se ressentira sur les atomes O5 et O6 respectivement. En effet,  $z(\text{O5})/c = 0,293(1)$  et  $z(\text{O6})/c = 0,271(1)$  ce qui montre bien que plus le site est vacant, plus les oxygènes équatoriaux ont tendance à se rapprocher du site lacunaire. Cette tendance est également perceptible en considérant les angles autour du site B et des oxygènes équatoriaux. Bien que les angles O7–Co1–O7 et O7–Co2–O7 possèdent une valeur similaire respectivement de  $167,4(3)^\circ$  et  $167,1(3)^\circ$ , les angles O6–Co1–O6 et O5–Co2–O5 (principalement affectés par l'ordre des lacunes) ont des valeurs significativement différentes respectivement de  $171,1(3)^\circ$  et  $161,8(3)^\circ$ .

**Tableau 5-3. Distances interatomiques Co-O de  $\text{NdBaCo}_2\text{O}_{5,72(2)}$  à température ambiante obtenues à partir de DRX synchrotron. Les deux types de polyèdres centrés autour de Co1 et Co2 sont également illustrés.**

Distances interatomiques	
	(Å)
Co2–O1	1,916(2)
Co2–O4	1,890(2)
Co2–O5	1,979(1)
Co2–O7	1,910(4)
Co1–O2	1,910(2)
Co1–O3	1,896(2)
Co1–O6	1,960(7)
Co1–O7	2,014(4)



Polyèdre autour de Co2

Polyèdre autour de Co1

## 2. Etude de $\text{NdBaCo}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_{5+\delta}$ ( $0 \leq x \leq 2$ ) en tant que cathode pour SOFC

Après la caractérisation structurale de toutes les compositions à l'ambiante, l'ATG, des DRX laboratoire *in situ* en fonction de la température, des mesures de conductivité totale et l'évaluation de la compatibilité avec l'électrolyte pourront permettre d'estimer le potentiel de cette série de matériaux en conditions de fonctionnement en tant que cathode pour SOFC.

### 2.1. Analyse thermogravimétrique et DRX *ex situ* subséquente

Les ATG ont été effectuées sous flux d'air sec (80 % d'azote et 20 % d'oxygène) à 800 °C pendant 6 h, les rampes utilisées pour le chauffage et le refroidissement sont de 2 °C/min. En prenant en compte la stœchiométrie en oxygène initiale déterminée par titration iodométrique, l'évolution de la stœchiométrie en oxygène a pu être mesurée et est illustrée Figure 5-7. Ici, encore les composés ordonnés sur le site A et ceux désordonnés se distinguent :

- i. Pour les composés  $0 \leq x \leq 1,0$ , on observe un gain de masse avec un maximum autour de 300 – 350 °C. Pour le composé  $x = 0$  synthétisé sous air cette prise de masse irréversible est due au fait que la rampe de refroidissement utilisée pour la synthèse était trop importante ne permettant pas l'équilibre de la quantité d'oxygène. La synthèse sous argon des composés  $x = 0,5$  et  $x = 1,0$  a également pour effet de ne pas maximiser la stœchiométrie en oxygène expliquant la prise de masse initiale. Ensuite pour des températures supérieures, on observe pour toutes les compositions ( $0 \leq x \leq 1,0$ ) une perte de masse réversible au refroidissement attribuée à la perte des oxygènes faiblement liés dans la maille (principalement ceux du plan du néodyme) qui correspond à la réduction de  $\text{Co}^{4+}/\text{Mn}^{4+}$  vers  $\text{Co}^{3+}/\text{Mn}^{3+}$ . Lors de l'isotherme aucun gain ou perte de masse n'est observé ce qui indique qu'un état d'équilibre en conditions dynamiques a été atteint. La capacité du manganèse à stabiliser plus facilement des degrés d'oxydation élevés fait que la quantité finale d'oxygène est d'autant plus grande que le taux de manganèse est élevé.
- ii. Pour les composés  $1,5 \leq x \leq 2$ , bien qu'ils aient été synthétisés sous atmosphère d'argon la prise de masse lors du premier chauffage ne se produit pas. Le composé  $x = 1,5$  perd de l'oxygène de manière continue à partir de 500 °C sans parvenir à un état d'équilibre



même après 6 h d'isotherme. Ce comportement suggère que le processus d'échange d'oxygène entre le solide et le gaz est probablement limité par la lenteur de la cinétique d'échange. Contrairement aux autres compositions, le composé  $x = 2,0$  ne présente pas de changement significatif de la masse pendant tout le cycle de chauffage, de refroidissement et l'isotherme intermédiaire. Ce comportement peut être expliqué par la plus grande stabilité de l'état d'oxydation  $\text{Mn}^{4+}$  à des températures élevées par rapport à  $\text{Co}^{4+}$  et par le fait que les liaisons  $\text{Mn-O}$  sont plus fortes par rapport à celles  $\text{Co-O}$ . De manière empirique, on peut justifier cette assertion par le fait que dans le cas des pérovskites pour une même espèce sur le site A, les pérovskites à base de manganèse possèdent une température de fusion plus élevée par rapport à celui du cobalt. Par exemple la température de fusion de  $\text{LaCoO}_3$  a été rapportée comme étant de  $1640^\circ\text{C}$  [16] alors que celle de  $\text{LaMnO}_3$  est de  $1900^\circ\text{C}$  [17].

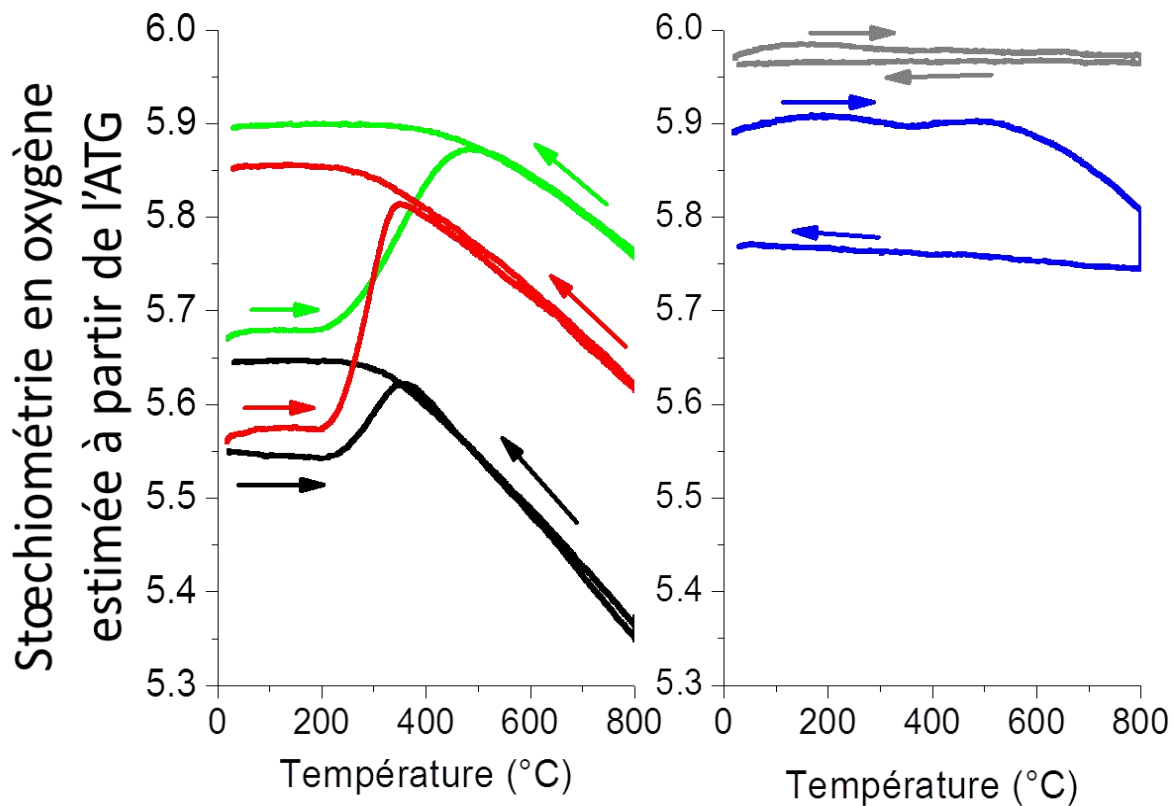
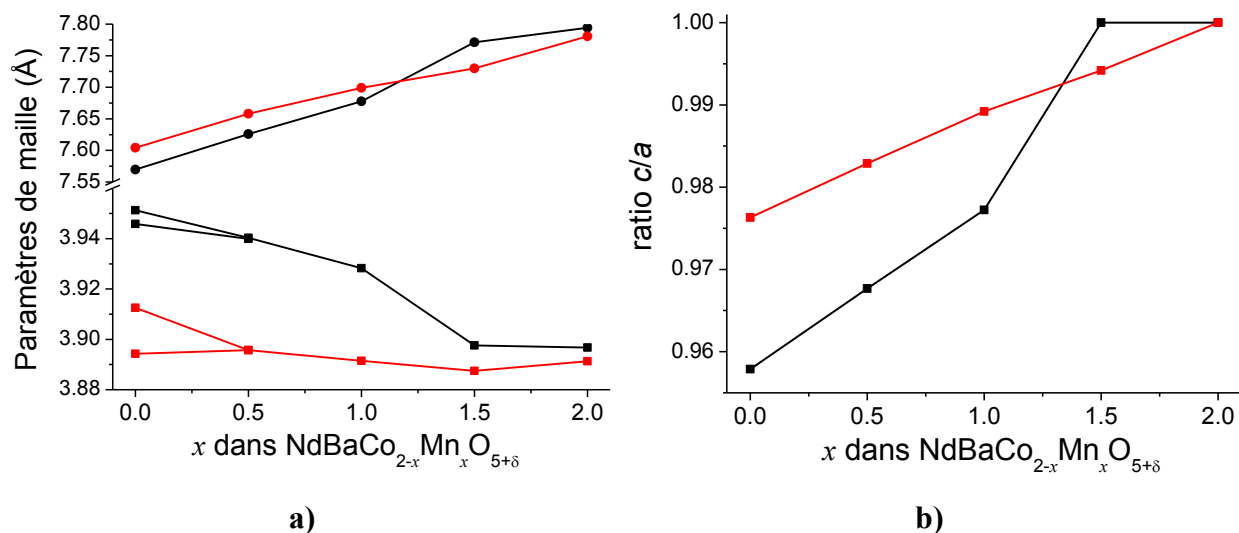


Figure 5-7. Stœchiométrie en oxygène estimée à partir de l'ATG sous air pour  $\text{NdBaCo}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_{5+\delta}$  : Courbe noire  $x = 0$  ; rouge  $x = 0,5$  ; verte  $x = 1$  ; bleue  $x = 1,5$  et grise  $x = 2$ .

L'analyse DRX *ex situ* subséquente aux ATG au travers de l'évolution des paramètres de maille et du ratio  $c/a$  (cf. Figure 5-8) a permis d'attester de la stabilité des composés dans de telles conditions car aucune phase secondaire n'est observée ainsi que d'évaluer la réponse structurale aux différents comportements observés pendant l'ATG. En ce qui concerne l'évolution des paramètres de maille des compositions ordonnées sur le site A, l'augmentation de la stœchiométrie en oxygène a pour effet de contracter le plan de base et d'augmenter le paramètre  $c$ . Ce comportement est analogue à celui décrit dans la section 1.1 lors de l'influence du taux de manganèse (qui modifie la stœchiométrie initiale) sur la structure. Pour le composé  $x = 1,5$  la perte d'oxygène durant l'ATG a fait diminuer la valeur du ratio  $c/a$  introduisant une distorsion orthorhombique cependant aucun pic d'ordre n'est visible ce qui ne permet pas d'attester d'un éventuel ordre cationique sur le site A. Le composé  $x = 2$  quant à lui, reste cubique et aucun changement structural n'est observé.

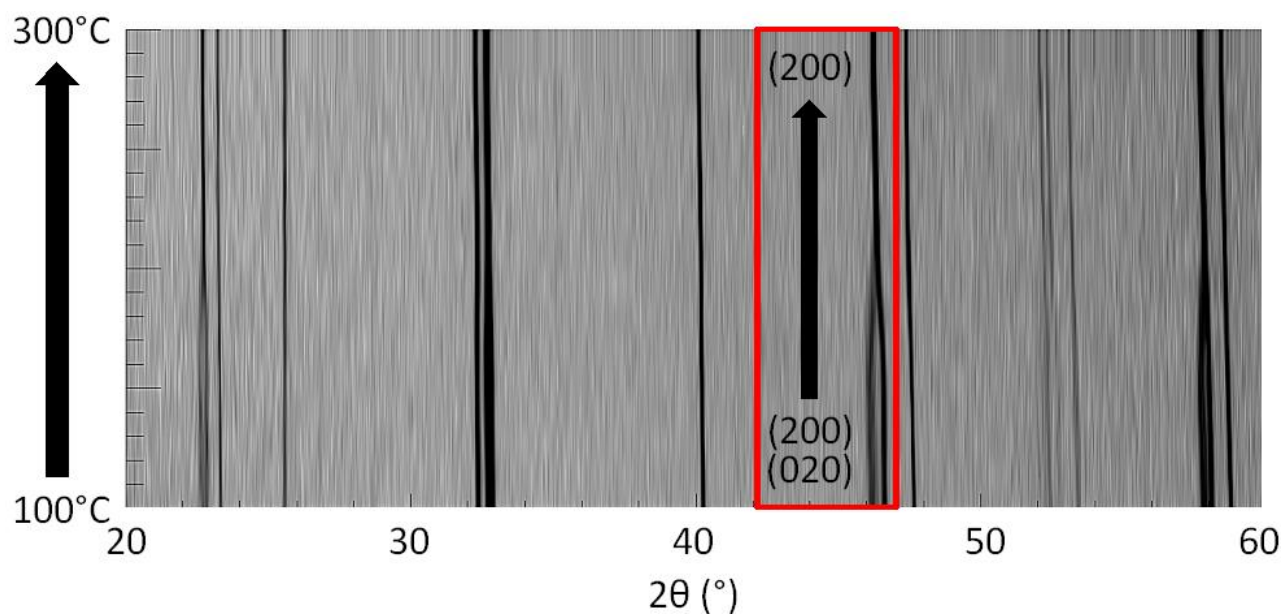


**Figure 5-8. Evolution à température ambiante en fonction de  $x$  dans  $\text{NdBaCo}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_{5+\delta}$  a) Des paramètres de maille b) Du ratio  $c/a$ . Les courbes noires correspondent aux composés initiaux et les courbes rouges aux composés après l'ATG. Le paramètre  $c$  des phases possédant l'ordre cationique sur le site A ( $0 \leq x \leq 1$ ) a été divisé par 2 pour la comparaison avec les phases cubiques ( $1,5 \leq x \leq 2$ ).**

## 2.2. DRX laboratoire en fonction de la température

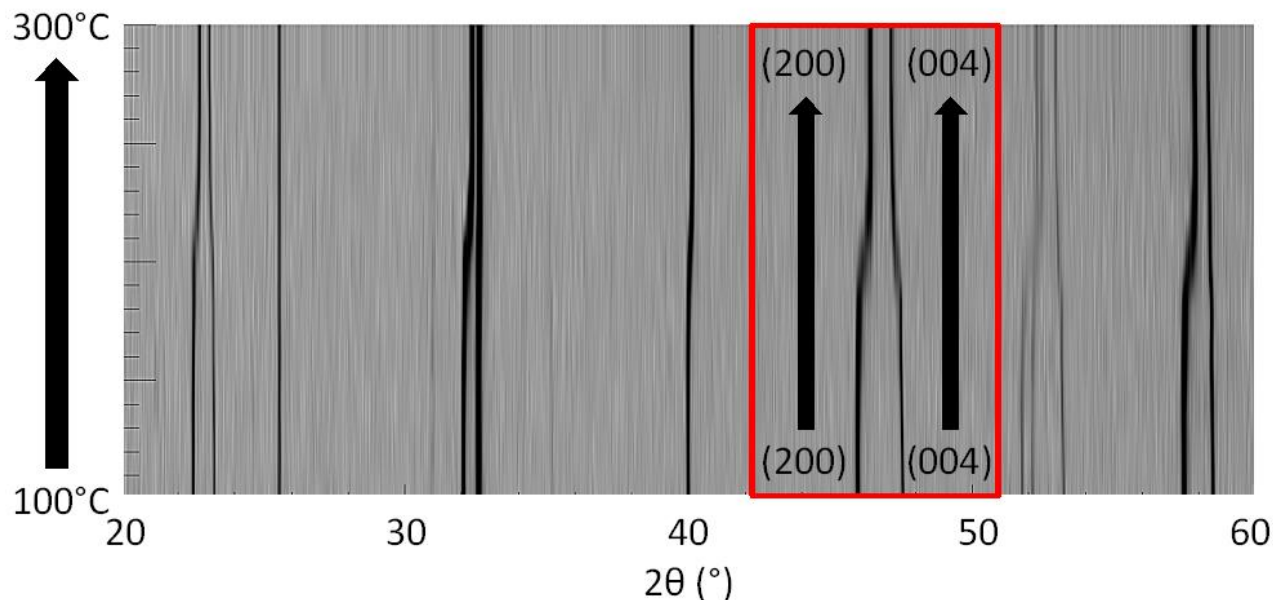
En dépit de la qualité des informations qui peuvent être extraites à partir de l'ATG et des DRX *ex situ*, l'étude *in situ* se révèle importante pour déterminer les étapes intermédiaires aux phénomènes décrits précédemment. De plus l'étude DRX *in situ* permettra d'extraire les valeurs du TEC. Le laboratoire est équipé d'un diffractomètre Bruker AXS D8 Advance avec une chambre Anton-Paar HTK 1200 permettant de collecter des diffractogrammes sous différentes atmosphères jusqu'à 1200 °C. Ici, les diffractogrammes ont été collectés au chauffage tous les 20 °C pendant une heure jusqu'à 800 °C sous air statique.

La Figure 5-9 montre les diffractogrammes collectés entre 100 et 300 °C pour le composé  $x = 0$ . L'évolution du composé se traduit par une transition du groupe d'espace initial orthorhombique vers une symétrie quadratique visible grâce à l'évolution du doublet (200)/(020) vers un pic unique à environ 200 °C. Cette symétrie quadratique est observée jusqu'à 800 °C conformément à des études précédentes [18, 19]. Il convient de noter que cette transition est probablement liée à la prise de masse qui survient dans l'ATG entre 200 et 300 °C. Streule *et al.* ont suggéré que cette transition est due à une transition ordre/désordre des lacunes en oxygène accompagnée par une transition métal-isolant [20]. A des températures supérieures à 300 °C, on observe une augmentation linéaire des paramètres de maille due à la perte d'oxygène qui va induire une réduction du métal de transition de  $\text{Co}^{4+}$  vers  $\text{Co}^{3+}$ . Cette variation linéaire est fiable pour la détermination des TEC.



**Figure 5-9.** Diffractogrammes RX laboratoires (jusqu'aux moyens angles) collectés pour  $\text{NdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  entre 100 et 300 °C tous les 20 °C. Le rectangle rouge met en valeur la transition du groupe d'espace initial orthorhombique ( $Pmmm$ ) vers une symétrie quadratique ( $P4/mmm$ ).

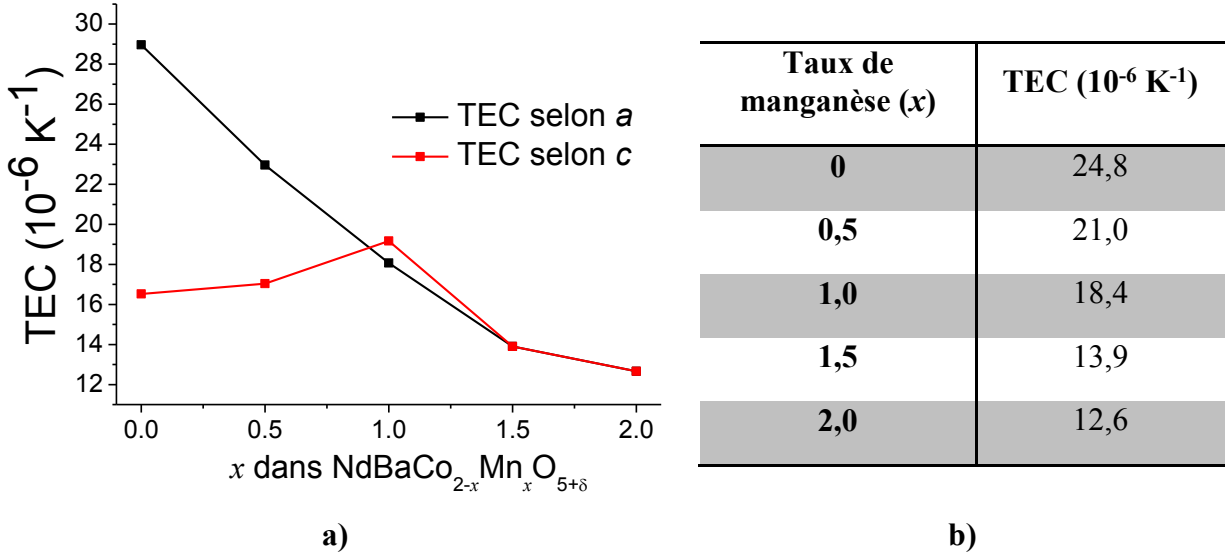
En ce qui concerne le composé  $x = 0,5$  les diffractogrammes (cf. Figure 5-10) montrent une transition structurale autour de 200 °C impliquant deux phases quadratiques. A la différence du composé  $x = 0$ , deux phases distinctes sont observées lors de cette transition. Or, cette transition se situe dans la gamme de température où un gain de masse est observé dans l'ATG ; on peut donc raisonnablement attribuer cette transition à une prise d'oxygène. Cette transition mène à une contraction des paramètres de maille dans le plan de base et une élévation du paramètre  $c$  par comparaison au composé synthétisé sous argon.



**Figure 5-10. Diffractogrammes RX laboratoires (jusqu'aux moyens angles) collectés pour  $\text{NdBaCo}_{1.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$  entre 100 et 300 °C tous les 20 °C. Le rectangle rouge met en valeur la transition du groupe d'espace initial quadratique ( $P4/mmm$ ) vers un autre groupe d'espace quadratique ( $P4/m\bar{3}m$ ).**

Le composé  $x = 1$  présente le même comportement que son homologue  $x = 0,5$ . Pour les composés  $x = 1,5$  et  $x = 2$  aucun changement structural majeur n'est observé si ce n'est une expansion linéaire des paramètres de maille en accord avec l'ATG qui ne montre aucune variation significative de la stoechiométrie en oxygène.

A cause des transitions structurales présentes entre la température ambiante et 300 °C, les TEC ont été déterminés entre 300 °C et 800 °C.



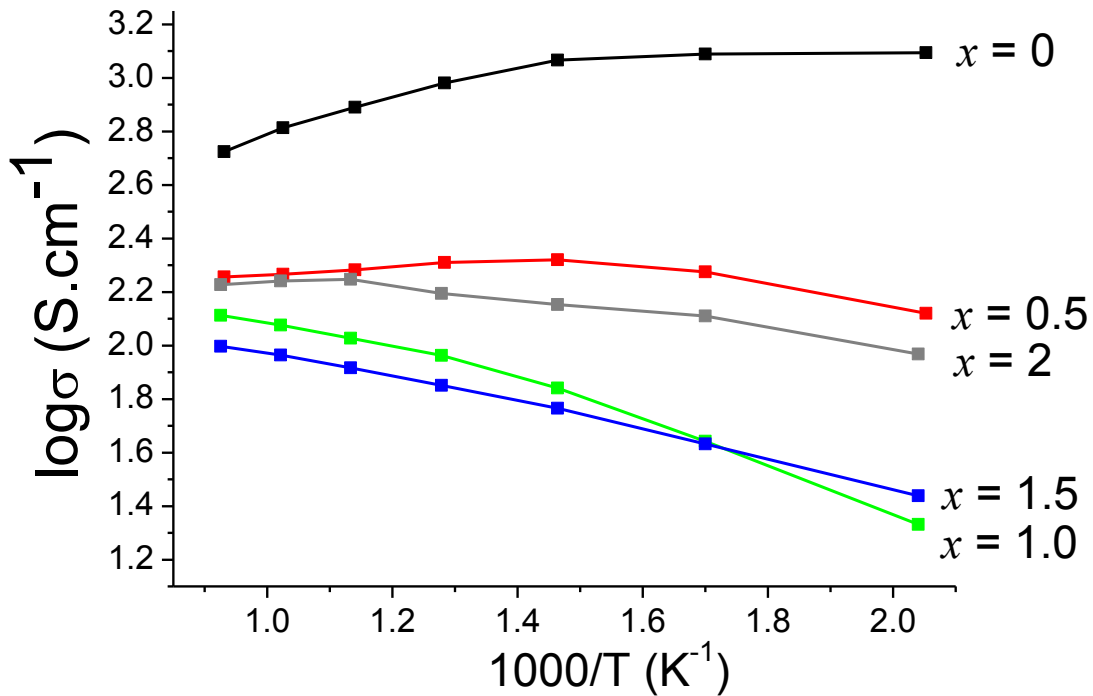
**Figure 5-11. TEC de  $\text{NdBaCo}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_{5+\delta}$  déterminés par DRX *in situ* a) selon les directions [100] et [001] b) valeur moyenne.**

De manière générale, les valeurs des TEC diminuent lorsque la quantité de manganèse augmente : de  $24,8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  pour  $x = 0$  à  $12,6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  pour  $x = 2$ . Les TEC élevés des pérovskite contenant du cobalt sont attribués à la réduction de  $\text{Co}^{4+}$  vers  $\text{Co}^{3+}$  qui s'accompagne d'une transition de spin de  $\text{Co}^{3+}$  d'un état de bas spin ( $t_{2g}^6 e_g^0$ ) vers un état de spin intermédiaire ( $t_{2g}^5 e_g^1$ ) ou un état de spin élevé ( $t_{2g}^4 e_g^2$ ) [21, 22]. En considérant le rayon ionique élevé de  $\text{Co}^{3+}$  dans un état de spin élevé ( $r = 0,61 \text{ \AA}$ ) comparé à celui de l'état de spin bas ( $r = 0,54 \text{ \AA}$ ) cet état de spin peut influencer sur les valeurs des TEC. La diminution des TEC par la substitution du cobalt par le manganèse peut donc être attribuée à la diminution de la quantité de  $\text{Co}^{3+}$  qui diminuera les effets de transition de spin. Les valeurs des TEC pour les pérovskites désordonnées sont proches de celles des électrolytes fonctionnant à des température intermédiaires qui sont de  $12,4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  et  $12,0 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  pour GDC et LSGM respectivement [23].

### 2.3. Mesures de conductivité totale

Des mesures de conductivité totale ont été effectuées sous air statique en utilisant la méthode quatre points dans la configuration normale. Tous les échantillons ont été préalablement maintenus à  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  pendant 12 h afin d'équilibrer la stœchiométrie en oxygène avant de

commencer les mesures. Les premières mesures ont été effectuées lors du refroidissement à des intervalles de 100 °C. Un autre cycle de mesure lors d'un deuxième chauffage a été effectué dans les mêmes conditions pour déterminer la présence d'éventuels phénomènes d'hystérésis. Aucun phénomène d'hystérésis n'ayant été observé, seule l'évolution de la conductivité électrique en fonction de la température est donnée dans la Figure 5-12.



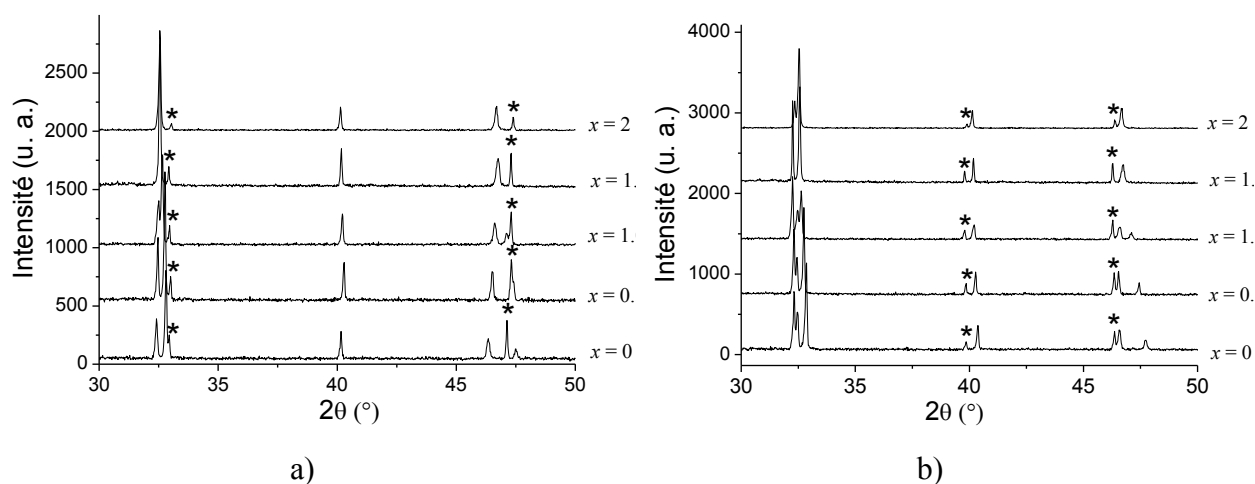
**Figure 5-12.** Evolution de la conductivité électrique totale en fonction de l'inverse de la température lors du deuxième chauffage sous air - Courbe noire  $x = 0$  ; rouge  $x = 0,5$  ; verte  $x = 1$  ; bleue  $x = 1,5$  et grise  $x = 2$ .

La conductivité des composés  $x = 0$  et  $x = 0,5$  augmente en fonction de la température dans la gamme de température 100 – 400 °C ce qui correspond à un comportement semi-conducteur de type p. Après un maximum atteint aux alentours de 400 °C, la conductivité diminue à cause de la perte d'oxygène ce qui est consistant avec un comportement de type métallique [24]. La formation de lacune en oxygène diminue la concentration de porteur de charge et d'interaction covalente ce qui cause une perturbation du potentiel périodique O-(Co, Mn)-O induisant une localisation des porteurs de charge [25]. En revanche les composés  $x = 0,5$  à 2 montrent un comportement de type semi-conducteur sur toute la gamme de température étudiée. La conductivité de la totalité des

composés est supérieures à 100 S/cm ce qui est suffisant pour les considérer comme de potentiels matériaux d'électrode.

## 2.4. Compatibilité avec les électrolytes fonctionnant à température intermédiaires

Les matériaux proposés pour des applications de cathode dans les SOFC se doivent d'être en conditions d'utilisation chimiquement inertes vis-à-vis de l'électrolyte car les températures de fonctionnement élevées favorisent la diffusion cationique et peuvent provoquer la formation de phases secondaires. Si ces phases secondaires se révèlent être isolantes, alors cela entraînerait une augmentation de la résistance globale du système. Afin d'évaluer la compatibilité chimique entre les composés  $\text{NdBaCo}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_{5+\delta}$  ( $0 \leq x \leq 2$ ) et les matériaux d'électrolytes fonctionnant à température intermédiaires (GDC et LSGM provenant de Praxair Inc, USA), ces derniers ont été mélangés intimement avec un *ratio* molaire de 50/50 et chauffé à 800 °C sous air pendant 36 heures. Les diagrammes de DRX résultants sont montrés dans la Figure 5-13.



**Figure 5-13. DRX collectés à température ambiante des mélanges de  $\text{NdBaCo}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_{5+\delta}$  et (a) GDC ou (b) LSGM après chauffage à 800 °C pendant 36 h. Les pics provenant de l'électrolyte sont marqués d'une étoile.**

L'analyse des DRX ne montre aucun pic supplémentaire traduisant l'absence de phases secondaires potentiellement néfastes pour les performances. De plus, aucune variation significative des paramètres de maille de l'électrolyte n'est observée : elle est inférieure à 0,06 % pour GDC et



inférieure à 0,03 % pour LSGM. La variation des paramètres de maille de  $\text{NdBaCo}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_{5+\delta}$  est identique quel que soit l'électrolyte utilisé et conforme à ce qui a été observé lors de l'oxydation. Tous ces résultats montrent que les composés  $\text{NdBaCo}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_{5+\delta}$  présentent une bonne compatibilité chimique avec les électrolytes GDC et LSGM.

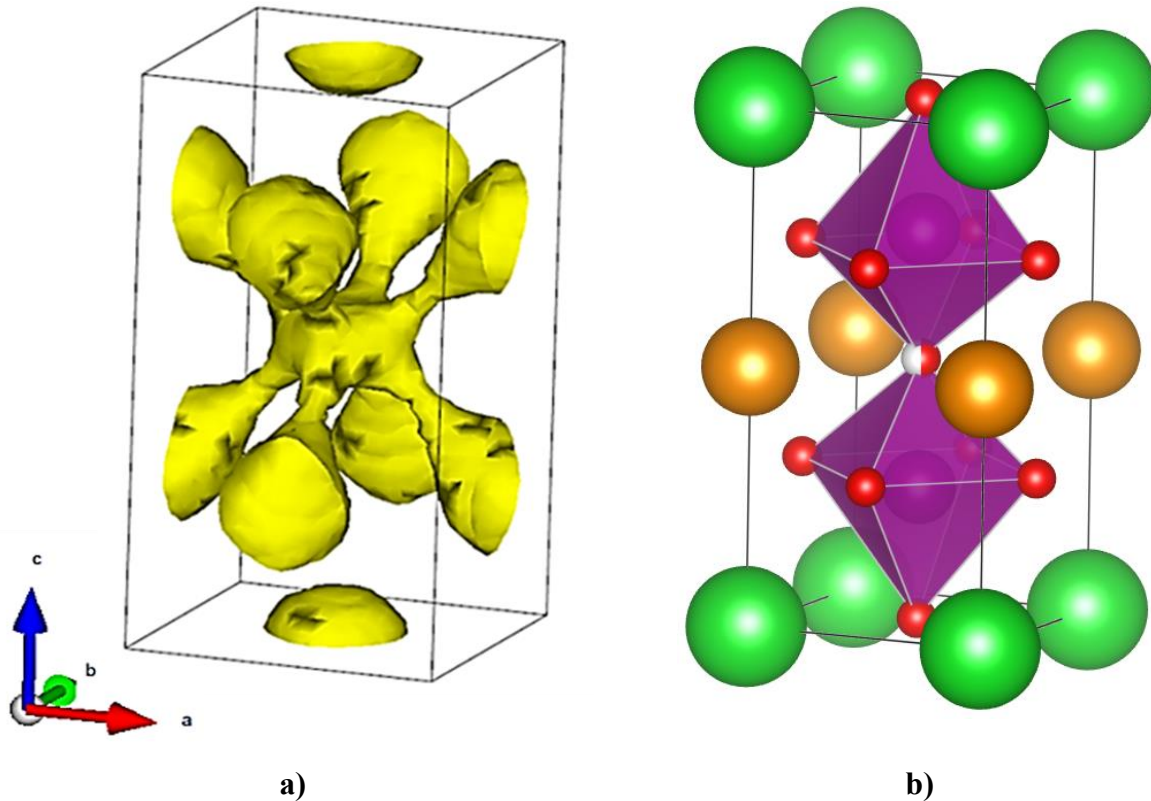
### 3. Clarification du mécanisme de diffusion de l'oxygène

La totalité des composés  $\text{NdBaCo}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_{5+\delta}$  ( $0 \leq x \leq 2$ ) ont montré leur potentiel pour des applications en tant qu'électrode de SOFC en ce qui concerne la conductivité totale, la stabilité en conditions de fonctionnement et la compatibilité vis-à-vis des électrolytes GDC et LSGM. Cependant même si des mesures macroscopiques ont permis d'établir que le composé  $x = 0$  est un excellent conducteur mixte [26], aucune preuve à la fois expérimentale et théorique n'a à ce jour permis de déterminer quel était le mécanisme mis en jeu pour la diffusion de l'oxygène dans les pérovskites doubles ordonnée sur le site A. La présence de l'ordre cationique sur le site A laisse penser que la conduction ionique pourrait avoir un caractère bidimensionnel ce qui a été confirmé par des études précédentes de dynamiques moléculaire [27, 28]. Selon ces études, la diffusion ionique se produirait seulement entre le plan de base contenant le métal de transition et celui contenant la terre rare, le plan contenant du baryum serait lui inerte quant à la diffusion ionique. Plus récemment, le caractère fortement anisotrope de la conduction ionique a été mis en évidence expérimentalement par des mesures d'échange isotopique d'oxygène  $^{18}\text{O}$  couplés à de la diffraction d'électrons rétrodiffusés [29].

Ici, nous proposons d'étudier le mécanisme de diffusion de l'oxygène dans  $\text{NdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  car dans la famille des pérovskites doubles les composés avec du Nd ou du Pr sur le site A et du Co sur le site B possèdent la meilleure conduction ionique [30]. Cette étude se fera par une approche à la fois théorique *via* des calculs de dynamiques moléculaire et expérimentale *via* la diffraction des neutrons haute résolution combinée à la MEM.

### 3.1. Calculs de dynamiques moléculaire

La dynamique moléculaire consiste à simuler par le calcul informatique le mouvement d'un groupe d'atomes dans le temps dans des conditions de température, pression et éventuellement de champ électromagnétique connues. Les calculs de dynamiques moléculaire (MD pour *Molecular Dynamics*) ont été effectués par le Dr. Guilhem Dezanneau (Laboratoire SPMS, Ecole Centrale Paris) en utilisant des potentiels semi-empiriques : les interactions à courte distance ont été modélisées avec un potentiel de Buckingham et les interactions à longue distance avec un potentiel coulombien régi par des atomes portant la charge : (+II), (+III), (+III) et (-II) pour Ba, Nd, Co et O respectivement. La composition utilisée a été choisie à  $\text{NdBaCo}_2\text{O}_{5,5}$  afin de fixer la valence du cobalt à (+III). Cette approximation semble raisonnable puisque d'après l'ATG, la stœchiométrie réelle de l'échantillon est d'environ  $\text{NdBaCo}_2\text{O}_{5,37}$  à 800 °C (cf. Figure 5-7) et d'après la NPD de  $\text{NdBaCo}_2\text{O}_{5,39(1)}$  à 900 °C (cf. Tableau 5-5). Ainsi, ce système, à stœchiométrie constante, pourra permettre d'obtenir des informations fiables sur les mécanismes de diffusion mais il peut cependant présenter des erreurs intrinsèques en ce qui concerne l'évolution des coefficients de diffusion avec la température car en réalité la stœchiométrie en oxygène évolue en fonction de la température comparativement à des mesures expérimentales obtenues à partir de mesures de relaxation ou d'échange isotopique d'oxygène  $^{18}\text{O}$ . Les simulation de MD ont été effectuées avec le programme DL\_POLY Classic [31] en considérant 2432 atomes (soit 256 unités formulaires  $\text{NdBaCo}_2\text{O}_{5,5}$ ). Après de longues simulations entre 1400 et 1900 K, les trajectoires de tous les atomes ont été sommées puis moyennées sur une maille cristalline pour obtenir une carte en 3D de la probabilité de présence des atomes. La carte de densité obtenue et donnée dans la Figure 5-14.



**Figure 5-14. a) Carte de densité des atomes d'oxygène extraite de la MD à 1900 K. La maille a volontairement été tronquée pour masquer les atomes du site A et l'atome du site B a été masqué - b) Représentation schématique de la maille de  $\text{NdBaCo}_2\text{O}_{5.5}$  où la totalité des lacunes sont supposées localisées dans le plan du néodyme.**

La raison pour laquelle les calculs de MD ont été effectués à cette température (plus élevée que les températures de fonctionnement réelles de SOFC) est que cela permet d'avoir une bonne statistique sur les déplacements de l'oxygène. Lorsqu'on se place à plus basse température, les oxygènes se déplacent peu donc la loi d'Einstein reliant l'écart quadratique moyen au coefficient de diffusion ne s'applique pas bien car par exemple à plus basse température le déplacement moyen d'un atome d'oxygène pour une durée de simulation donnée est d'à peine une distance oxygène-oxygène. A plus haute température, on est sûr que l'oxygène se déplace beaucoup et les simulations pourront donc refléter plus fidèlement le comportement des oxygènes relatif à la diffusion ionique.

La Figure 5-14 montre les cartes de densité obtenues à partir de la MD à 1900 K. On observe clairement que seuls les atomes du plan du néodyme et ceux du plan du cobalt sont impliqués dans

la diffusion de l'oxygène conformément à ce qui a été observé précédemment pour le composé similaire  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  [27, 28].

### 3.2. NPD combinée à la MEM

Afin de mettre en relation les résultats obtenus de manière théorique par simulation de type MD classique, l'utilisation de la NPD combinée à la MEM a pour objectif de donner des cartes de densités nucléaires obtenues à partir d'observables expérimentales (les amplitudes des facteurs de structure observés) et d'extraire (par affinement de Rietveld) des valeurs précises des taux d'occupation chimique de chaque site d'oxygène à des températures réelles. Les données de NPD ont été mesurées à l'ILL sur le diffractomètre haute résolution D2B à la longueur d'onde  $\lambda = 1,594$  Å. L'échantillon a été chargé dans un tube de quartz monté dans un four en vanadium pour limiter la contribution de l'environnement échantillon au tube de quartz. Le choix des températures de collecte ne s'est pas fait arbitrairement. En effet, pour le composé similaire  $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ , une étude précédente a permis de montrer par des mesures de relaxation et d'échange isotopique que le coefficient de diffusion ionique sont non négligeables à 600 °C [6], c'est pourquoi une première collecte a été effectuée à 600 °C. De plus l'utilisation d'un four en vanadium limite les températures de collectes à 900 °C donc une deuxième collecte a été menée à 900 °C.

Les affinements de Rietveld ont été effectués avec le programme RIETAN-FP [32] en utilisant comme fonction de profil une split pseudo-Voigt de Toraya, dont le profil de certaines réflexions isolées a été relaxé. La structure à température ambiante ayant été déterminée avec précision par DRX synchrotron, les affinements des données NPD se sont limités aux hautes températures.

**Tableau 5-4. Paramètres structuraux à 600 °C de NdBaCo<sub>2</sub>O<sub>5,57(1)</sub> obtenus à partir de NPD.**

Atomes	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$\beta_{11} \times 10^4$	$\beta_{22} \times 10^4$	$\beta_{33} \times 10^4$	Occupation
<b>Nd</b>	0	0	0,5	263(7)	263(7)	55(3)	1
<b>Ba</b>	0	0	0	302(10)	302(10)	66(4)	1
<b>Co</b>	0,5	0,5	0,2479(3)	242(9)	242(9)	35(4)	1
<b>O1</b>	0,5	0,5	0	421(9)	421(9)	34(3)	1 <sup>#</sup>
<b>O2</b>	0,5	0	0,2848(1)	344(8)	239(7)	139(2)	0,964(5)
<b>O3</b>	0,5	0,5	0,5	350(20)	350(20)	63(7)	0,570(8)

Groupe d'espace  $P4/mmm$  (N° 47) :  $a = 3,9401(9)$  Å et  $c = 7,682(1)$  Å,  $R_{wp} = 2,66$  %,  $R_p = 2,13$  %,  $R_{Bragg} = 1,74$  % et  $\chi^2 = 1,64$ . (#) Valeur affinée supérieure à 1 donc ramenée à 1.

**Tableau 5-5. Paramètres structuraux à 900 °C de NdBaCo<sub>2</sub>O<sub>5,39(1)</sub> obtenus à partir de NPD.**

Atomes	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$\beta_{11} \times 10^4$	$\beta_{22} \times 10^4$	$\beta_{33} \times 10^4$	Occupation
<b>Nd</b>	0	0	0,5	421(7)	421(7)	85(3)	1
<b>Ba</b>	0	0	0	549(13)	549(13)	151(5)	1
<b>Co</b>	0,5	0,5	0,2526(4)	466(12)	466(12)	102(5)	1
<b>O1</b>	0,5	0,5	0	583(12)	583(12)	72(4)	1 <sup>#</sup>
<b>O2</b>	0,5	0	0,2913(1)	626(9)	478(8)	204(3)	0,942(6)
<b>O3</b>	0,5	0,5	0,5	733(30)	733(30)	142(9)	0,386(7)

Groupe d'espace  $P4/mmm$  (N° 47) :  $a = 3,963(1)$  Å et  $c = 7,707(3)$  Å,  $R_{wp} = 2,42$  %,  $R_p = 1,93$  %,  $R_{Bragg} = 4,06$  % et  $\chi^2 = 1,93$ . (#) Valeur affinée supérieure à 1 donc fixée à 1.

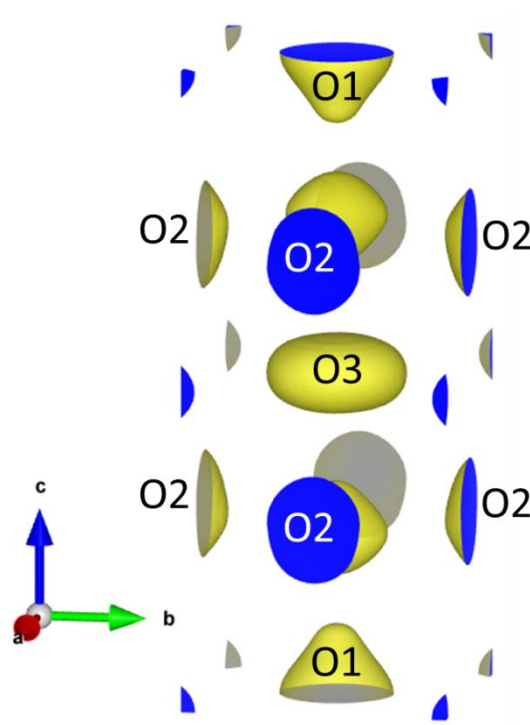
Les résultats issus de l'affinement de Rietveld à 600 et 900 °C ne montrent pas de différences structurales majeures. L'ordre cationique sur le site A est maintenu à 600 et 900 °C car la réflexion (003) est clairement observée. A haute température, l'augmentation de la température induit une diminution du taux d'oxygène conformément à ce qui a été observé par ATG ainsi qu'une augmentation des paramètres de maille conformément à ce qui a été observé par DRX *in situ*. La

diminution du taux d'oxygène se fait principalement par le dépeuplement du site d'oxygène présent dans le plan du néodyme (O3) : entre 600 et 900 °C l'occupation du site O1 reste égale à 1, celle du site O2 diminue de 2,3 % et celle de O3 de 32,2 %. Sachant que la conductivité ionique augmente en fonction de la température dans cette famille de composé, il est probable que l'augmentation du taux de lacunes sur le site O3 soit fortement corrélée avec l'évolution de la diffusion ionique ce qui est cohérent avec ce qui a été montré par MD car le site O3 est le point névralgique de la diffusion en oxygène.

Malheureusement, l'analyse structurale par affinement de Rietveld ne permet que de conjecturer les phénomènes mis en jeu dans la diffusion de l'oxygène. En appliquant la MEM aux données de NPD il est possible d'obtenir une preuve expérimentale avec pour seule contrainte les données de diffraction comme cela a précédemment été effectué par Yashima *et al.* pour des structures de type  $K_2NiF_4$  [33, 34].

Ainsi, 92 valeurs de  $|F_{obs}|$  et leurs phases calculées ont été extraites de l'affinement de Rietveld à 600 °C et 900 °C, et ensuite injectées dans le logiciel PRIMA [35] dans un premier temps. La qualité des densités obtenues par MEM avec le logiciel PRIMA s'est révélée insuffisante pour mettre en évidence les chemins de diffusion de l'oxygène. C'est pourquoi nous avons eu recours au logiciel BayMEM [36] qui permet d'utiliser des contraintes généralisées de type  $F$  d'ordre supérieur à 2 et ainsi améliorer les densités calculées [37].

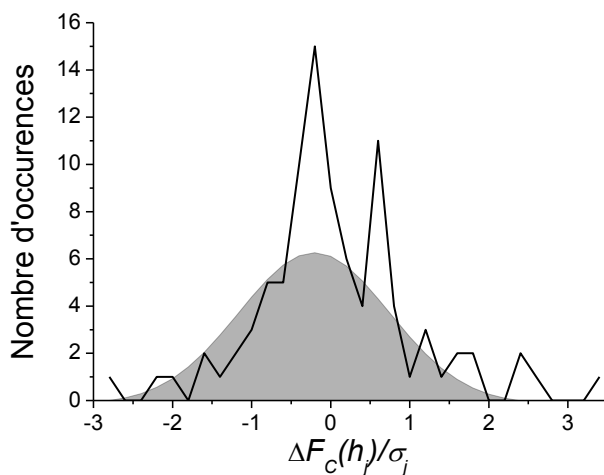
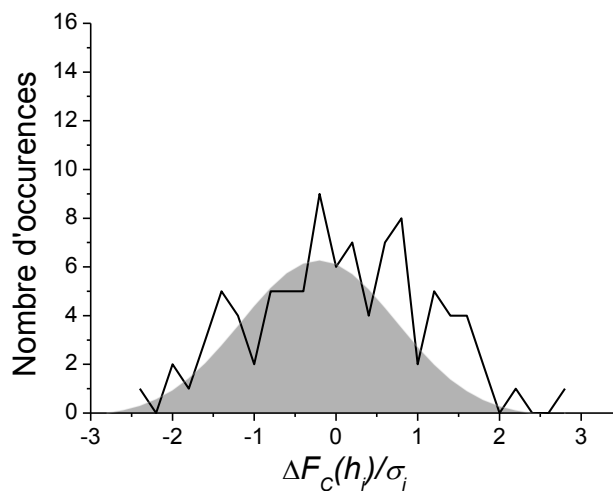
Malheureusement, quels que soient les logiciels ou le type de contrainte utilisés nous n'avons pas pu accéder aux chemins de diffusion à 600 °C comme le montre la Figure 5-15. Le fait de ne pas les observer à 600 °C par cette méthode ne veut pas dire que ce composé n'est pas conducteur à ces températures puisque des mesures macroscopiques ont permis de le déterminer [6].



**Figure 5-15. Densité nucléaire extraite de la MEM à partir de données collectés à 600 °C. La maille a volontairement été tronquée pour masquer les atomes du site A.**

A l’instar de la MD qui a besoin d’être effectuée à très haute température, la MEM a besoin que le phénomène de diffusion de l’oxygène soit exacerbé pour le rendre visible. Typiquement les études mentionnées auparavant [34] ont été menées sur des données collecté autour de 1000 °C voire davantage, d’où la nécessité de procéder à la MEM sur les données collectées à 900 °C.

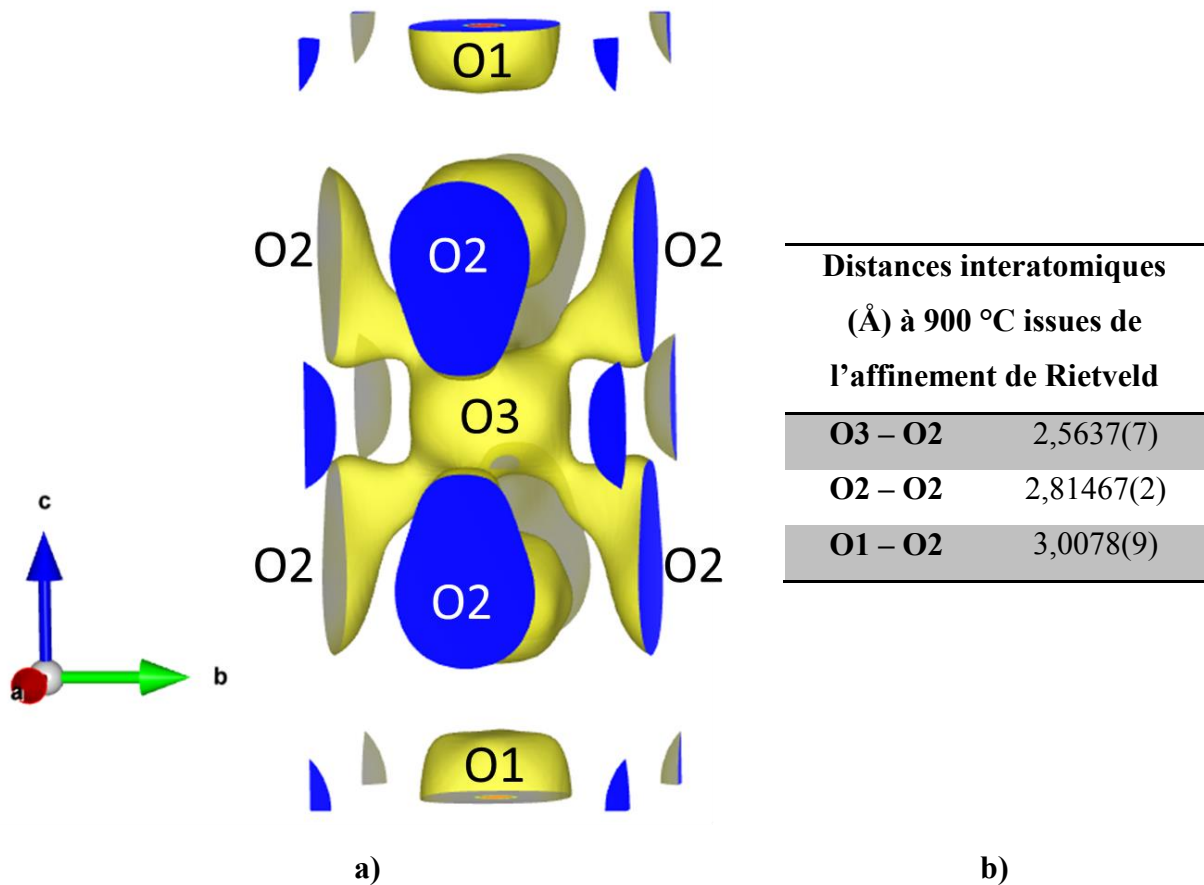
L’erreur sur les facteurs de structures observés ( $|F_{obs}|$ ) a été calculée avec PRIMA (via un facteur d’échelle *E ad hoc*) puis injectés dans BayMEM afin de pouvoir utiliser les contraintes généralisées de type  $F$  d’ordre  $n$ . La grille utilisée pour décrire la maille cristalline a un pas d’environ 0,06 Å selon chaque direction, une densité préalable uniforme a été utilisée. Les meilleurs résultats en termes de distribution Gaussienne des résidus normalisés et de forme de densité nucléaire ont été obtenus en utilisant les contraintes généralisés de type  $F$  d’ordre 4 accessibles dans le logiciel BayMEM. Comme montré dans la Figure 5-16, dans le cas de l’ordre 4 l’histogramme des résidus normalisés ( $\Delta F_C(h_j)/\sigma_j$ ) est beaucoup plus proche de la gaussienne attendue. Ceci indique que la densité calculée résultante de la MEM sera la plus plausible.

Contraintes généralisés de type  $F$  d'ordre 2Contraintes généralisés de type  $F$  d'ordre 4

**Figure 5-16.** Histogrammes de  $\Delta F_c(h_j)/\sigma_j$  pour des contraintes généralisées de type  $F$  d'ordre 2 et 4 issus du MEM sur les données NPD à 900 °C.

En utilisant la MEM avec les contraintes généralisés de type  $F$  d'ordre 4 la densité résultante met bien en valeur les chemins de diffusion de l'oxygène comme montré dans la Figure 5-17. Cette observation est remarquablement en accord avec ce qui a été observé par MD : la diffusion de l'oxygène implique les atomes d'oxygène du plan lacunaire de néodyme ainsi que ceux du plan du cobalt. Ce mécanisme corrobore les observations précédemment faites à température ambiante dans la section 1 car en effet, la localisation des lacunes dans le plan du néodyme (site O3) va rapprocher la couche d'oxygène équatorial (site O2) favorisant ainsi le déplacement des oxygènes entre ces deux sites car grâce à ce rapprochement la distance O3–O2 devient inférieure à celle O2–O2 (cf. Figure 5-17). D'autre part le fait que le site de l'oxygène dans le plan du baryum soit rempli et plus éloigné du site O2 va empêcher la diffusion par ce plan. Nous avons donc ici un mécanisme 2D de diffusion de l'oxygène dans le plan du néodyme et du cobalt et le plan du baryum quant à lui s'avère parfaitement inerte.





**Figure 5-17. Densité nucléaire extraite de la MEM à partir de données collectés à 900 °C. La maille a volontairement été tronquée pour masquer les atomes du site A. b) Distances interatomiques des atomes d'oxygène.**

## 4. Conclusions et objectifs

Les solutions solides  $\text{NdBaCo}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_{5+\delta}$  ( $0 \leq x \leq 2$ ) ont été synthétisées avec succès et caractérisées structuralement à température ambiante ainsi qu'en conditions d'opérations de SOFC. La substitution cationique du cobalt par le manganèse se traduit par une transition ordre/désordre sur le site A entre les composés  $x = 1$  et  $x = 1,5$ . Cette transition est induite à cause de la grande stabilité de  $\text{Mn}^{4+}$  lors de la synthèse et la stœchiométrie initiale qui en résulte est trop importante pour ségréguer les cations Nd et Ba sur des sites cristallographiques distincts. La distorsion orthorhombique observée dans le composé  $x = 0$  a été élucidée par DRX synchrotron et est due à un ordre des lacunes le long de l'axe  $b$ .

La caractérisation en condition d'opérations des composés  $\text{NdBaCo}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_{5+\delta}$  ( $0 \leq x \leq 2$ ) a permis de montrer que ces composés possèdent une bonne conduction électrique, que la substitution du cobalt par le manganèse diminue les TEC, que la stabilité structurale et que la compatibilité avec les électrolyte GDC et LSGM sont satisfaisantes, ce qui fait de  $\text{NdBaCo}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_{5+\delta}$  ( $0 \leq x \leq 2$ ) des matériaux potentiels de cathode pour SOFC.

La confrontation de la MD et de la NPD combinée à la MEM a donné des résultats concordants : la diffusion de l'oxygène se fait par un mécanisme bidimensionnel dans le plan lacunaire du néodyme et du cobalt et que le plan contenant du baryum se comporte comme une barrière à cette diffusion.

La substitution avec du manganèse a permis de donner des résultats préliminaires satisfaisant cependant des mesure de conduction ionique doivent être effectuées pour déterminer si les composés au manganèse sont également bon conducteur ionique et donc de bons conducteurs mixtes.

## Références

1. Jiang, S., *A comparison of O<sub>2</sub> reduction reactions on porous (La,Sr)MnO<sub>3</sub> and (La,Sr)(Co,Fe)O<sub>3</sub> electrodes*. Solid State Ionics, 2002. **146**(1): p. 1-22.
2. Berenov, A., J. MacManus-Driscoll, and J. Kilner, *Oxygen tracer diffusion in undoped lanthanum manganites*. Solid State Ionics, 1999. **122**(1): p. 41-49.
3. Teraoka, Y., et al., *Influence of constituent metal cations in substituted LaCoO<sub>3</sub> on mixed conductivity and oxygen permeability*. Solid State Ionics, 1991. **48**(3): p. 207-212.
4. Tu, H.Y., et al., *Ln<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>CoO<sub>3</sub> (Ln = Sm, Dy) for the electrode of solid oxide fuel cells*. Solid State Ionics, 1997. **100**(3-4): p. 283-288.
5. Martin, C., et al., *Magnetoresistance in the oxygen deficient LnBaCo<sub>2</sub>O<sub>5.4</sub> (Ln = Eu, Gd) phases*. Applied physics letters, 1997. **71**(10): p. 1421-1423.
6. Kim, G., et al., *Rapid oxygen ion diffusion and surface exchange kinetics in PrBaCo<sub>2</sub>O<sub>5+x</sub> with a perovskite related structure and ordered A cations*. Journal of Materials Chemistry, 2007. **17**(24): p. 2500-2505.
7. Taskin, A., A. Lavrov, and Y. Ando, *Achieving fast oxygen diffusion in perovskites by cation ordering*. Applied Physics Letters, 2005. **86**(9): p. 091910-091910-3.
8. Adler, S., J. Lane, and B. Steele, *Electrode Kinetics of Porous Mixed Conducting Oxygen Electrodes*. Journal of The Electrochemical Society, 1996. **143**(11): p. 3554-3564.
9. Maignan, A., et al., *Structural and Magnetic Studies of Ordered Oxygen-Deficient Perovskites LnBaCo<sub>2</sub>O<sub>5+δ</sub>, Closely Related to the "112" Structure*. Journal of Solid State Chemistry, 1999. **142**(2): p. 247-260.
10. Aksenova, T.V., et al., *Oxygen nonstoichiometry, thermal expansion and high-temperature electrical properties of layered NdBaCo<sub>2</sub>O<sub>5+δ</sub> and SmBaCo<sub>2</sub>O<sub>5+δ</sub>*. Materials Research Bulletin, 2010. **45**(9): p. 1288-1292.
11. Kim, J.H. and A. Manthiram, *Layered NdBaCo<sub>2-x</sub>Ni<sub>x</sub>O<sub>5+δ</sub> perovskite oxides as cathodes for intermediate temperature solid oxide fuel cells*. Electrochimica Acta, 2009. **54**(28): p. 7551-7557.
12. Burley, J.C., et al., *Structural and Magnetic Chemistry of NdBaCo<sub>2</sub>O<sub>5+δ</sub>*. Journal of Solid State Chemistry, 2003. **170**(2): p. 339-350.
13. Roy, C. and R. Budhani, *Raman, infrared and x-ray diffraction study of phase stability in La<sub>1-x</sub>Ba<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> doped manganites*. Journal of applied physics, 1999. **85**(6): p. 3124-3131.

14. Chapman, J.P., et al., *A Ferrimagnetic Manganese Oxide with a Layered Perovskite Structure:  $\text{YBaMn}_2\text{O}_5$* . Angewandte Chemie International Edition in English, 1996. **35**(21): p. 2482-2484.
15. Pang, S., et al., *Characterization of Ba-deficient  $\text{PrBa}_{1-x}\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$  as cathode material for intermediate temperature solid oxide fuel cells*. Journal of power sources, 2012. **204**: p. 53-59.
16. Coutures, J., et al., *Stability and thermodynamic properties of rare earth perovskites*. 1980.
17. King, H., et al., *The Effect of B-Metal Substitution on the Structure and Electrical Resistivity of  $\text{LaMnO}_3$  and  $\text{SrMnO}_3$* . J. Can. Ceram. Soc, 1982. **51**: p. 1-5.
18. Kim, J.H., et al., *High Temperature Crystal Chemistry and Oxygen Permeation Properties of the Mixed Ionic--Electronic Conductors  $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  ( $\text{Ln} = \text{Lanthanide}$ )*. Journal of the Electrochemical Society, 2009. **156**(12): p. B1376-B1382.
19. Hu, Y., et al., *Oxygen diffusion mechanism in the mixed ion-electron conductor  $\text{NdBaCo}_2\text{O}_{5+x}$* . Journal of Materials Chemistry, 2012. **22**(36): p. 18744-18747.
20. Streule, S., et al., *Oxygen order-disorder phase transition in  $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5.48}$  at high temperature*. Physica B: Condensed Matter, 2006. **378-380**: p. 539-540.
21. Señaris-Rodríguez, M.A. and J.B. Goodenough, *Magnetic and Transport Properties of the System  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  ( $0 \leq x \leq 0.50$ )*. Journal of Solid State Chemistry, 1995. **118**(2): p. 323-336.
22. Huang, K., H.Y. Lee, and J.B. Goodenough, *Sr- and Ni-Doped  $\text{LaCoO}_3$  and  $\text{LaFeO}_3$  Perovskites: New Cathode Materials for Solid-Oxide Fuel Cells*. Journal of The Electrochemical Society, 1998. **145**(9): p. 3220-3227.
23. Kharton, V.V., F.M.B. Marques, and A. Atkinson, *Transport properties of solid oxide electrolyte ceramics: a brief review*. Solid State Ionics, 2004. **174**(1-4): p. 135-149.
24. Frontera, C., et al., *Selective spin-state and metal-insulator transitions in  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.5}$* . Journal of Solid State Chemistry, 2003. **171**(1-2): p. 349-352.
25. Takahashi, H., F. Munakata, and M. Yamanaka, *Ab initio study of the electronic structures in  $\text{LaCoO}_3$ - $\text{SrCoO}_3$  systems* Physical Review B, 1998. **57**(24): p. 15211-15218.
26. Tarancón, A., et al., *Layered perovskites as promising cathodes for intermediate temperature solid oxide fuel cells*. Journal of Materials Chemistry, 2007. **17**(30): p. 3175-3181.
27. Hermet, J., G. Geneste, and G. Dezanneau, *Molecular dynamics simulations of oxygen diffusion in  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.5}$* . Applied Physics Letters, 2010. **97**(17): p. 174102.

28. Parfitt, D., et al., *Oxygen ion diffusion in cation ordered/disordered GdBaCo<sub>2</sub>O<sub>5+δ</sub>*. Journal of Materials Chemistry, 2011. **21**(7): p. 2183-2186.
29. Burriel, M.n., et al., *Anisotropic oxygen ion diffusion in layered PrBaCo<sub>2</sub>O<sub>5+δ</sub>*. Chemistry of Materials, 2012. **24**(3): p. 613-621.
30. Zhang, K., et al., *Synthesis, characterization and evaluation of cation-ordered LnBaCo<sub>2</sub>O<sub>5+δ</sub> as materials of oxygen permeation membranes and cathodes of SOFCs*. Acta Materialia, 2008. **56**(17): p. 4876-4889.
31. Smith, W., T. Forester, and I. Todorov, *The DL POLY Classic user manual*. STFC, STFC Daresbury Laboratory, Daresbury, Warrington, Cheshire, WA4 4AD, United Kingdom, version, 2012. **1**.
32. Izumi, F. and K. Momma, *Three-dimensional visualization in powder diffraction*. Solid State Phenomena, 2007. **130**: p. 15-20.
33. Yashima, M., N. Sirikanda, and T. Ishihara, *Crystal structure, diffusion path, and oxygen permeability of a Pr<sub>2</sub>NiO<sub>4</sub>-based mixed conductor (Pr<sub>0.9</sub>La<sub>0.1</sub>)<sub>2</sub>(Ni<sub>0.74</sub>Cu<sub>0.21</sub>Ga<sub>0.05</sub>)O<sub>4+δ</sub>*. Journal of the American Chemical Society, 2010. **132**(7): p. 2385-2392.
34. Yashima, M., et al., *Structural disorder and diffusional pathway of oxide ions in a doped Pr<sub>2</sub>NiO<sub>4</sub>-based mixed conductor*. Journal of the American Chemical Society, 2008. **130**(9): p. 2762-2763.
35. Izumi, F. and R. Dilanian, *Recent Research Developments in Physics*. Transworld Research Network, Trivandrum, 2002. **3**(part II): p. 699.
36. Smaalen, S.v., L. Palatinus, and M. Schneider, *The maximum-entropy method in superspace*. Acta Crystallographica Section A: Foundations of Crystallography, 2003. **59**(5): p. 459-469.
37. Palatinus, L. and S.v. Smaalen, *The generalized F constraint in the maximum-entropy method-a study on simulated data*. Acta Crystallographica Section A: Foundations of Crystallography, 2002. **58**(6): p. 559-567.



## Chapitre 6. De la pérovskite à la brownmillérite

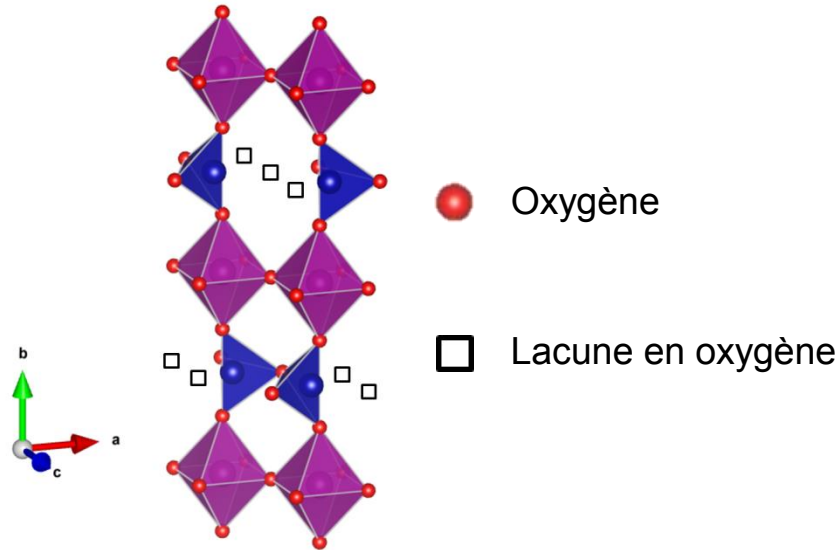
---

En ce qui concerne les pérovskites, celles contenant du cobalt ou bien un mélange de fer et de cobalt sur le site B ont montré les meilleures performances électrocatalytiques en tant que cathodes pour SOFC [1]. Deux compositions ont été largement étudiées précédemment  $\text{Sm}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_{3-\delta}$  et  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  [2-5]. Une ASR (pour *Area Specific Resistance*) de  $0,18 \Omega\cdot\text{cm}^2$  à  $600^\circ\text{C}$  a été obtenue pour la mixture  $\text{Sm}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_{3-\delta}$  et GDC (*Gadolinium Doped Ceria*) [2] ce qui demeure insatisfaisant pour des applications car la valeur maximale requise pour des applications en tant qu'électrode est de  $0,1 \Omega\cdot\text{cm}^2$ . Plus récemment, la composition  $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Fe}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$  a montré une ASR inférieure à  $0,1 \Omega\cdot\text{cm}^2$  à  $600^\circ\text{C}$  [6]. Cependant la stabilité à long terme s'est révélée insatisfaisante à cause de la transformation irréversible de la phase cubique initiale en une phase hexagonale observée *ex situ* après un recuit à  $850^\circ\text{C}$  pendant 10 jours [7]. D'où l'importance de développer de nouveaux matériaux contenant du fer et du cobalt sur le site B et d'étudier les éventuelles transitions structurales en condition de fonctionnement.

Le point commun des pérovskites évoquées précédemment est qu'elles possèdent un réseau de lacunes désordonnées. Par exemple dans le cas de  $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Fe}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ , en fonction de la pression partielle d'oxygène et de la température,  $\delta$  est compris entre 0,66 (à  $600^\circ\text{C}$  et une  $p\text{O}_2$  de 1 bar) et 0,81 (à  $900^\circ\text{C}$  et une  $p\text{O}_2$  de  $10^{-3}$  bar) [8] avec une maille restant cubique selon la NPD (*Neutron Powder Diffraction*).

Il existe cependant des composés pouvant posséder un réseau de lacunes ordonnées obtenus par réduction de la pérovskite. C'est le cas de  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$  qui, à l'aide d'un puissant réducteur tel que  $\text{CaH}_2$ , peut être réduit jusqu'à  $\text{SrFeO}_2$  [9]. Le pouvoir de réduction important de  $\text{CaH}_2$ , comparé à l'hydrogène gazeux, ne limite plus la coordination du métal de transition par des polyèdres en trois dimensions tels que des tétraèdres et des octaèdres mais permet d'obtenir du fer en coordination plan carré.

A partir de la réduction de la pérovskite, un autre type d'ordre peut être obtenu qui consiste en une alternance de couches d'octaèdres ( $\text{BO}_6$ ) et de tétraèdres ( $\text{BO}_4$ ) donnant ainsi la structure dite brownmillérite dont les composés ont pour formule  $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_5$ . Une représentation de l'arrangement des polyèdres est donnée dans la Figure 6-1.



**Figure 6-1. Arrangement des polyèdres de la brownmillérite montrant l'alternance des octaèdres (en violet) et des tétraèdres (en bleu) le long de l'axe [010] et reliés par les oxygènes axiaux.**

La maille cristalline de la brownmillérite est environ huit fois plus grande que celle d'une pérovskite simple, et les paramètres de maille sont approximativement  $a_b \approx a_p\sqrt{2}$ ,  $b_b \approx 4a_p$  et  $c_b \approx a_p\sqrt{2}$ . Cette structure lacunaire possède des propriétés de diffusion ionique intéressantes à basse température (jusqu'à température ambiante) exploitables pour des applications de type membranes perméables à l'oxygène ou dans les SOFC en tant que matériau d'électrode ou d'électrolyte [10-14]. Par exemple il a été montré que les lacunes de la couche tétraédrique des composés  $\text{SrCoO}_{2,5}$  et  $\text{SrFeO}_{2,5}$  peuvent se remplir topotactiquement à l'air à température ambiante [15, 16]. Thermodynamiquement, la conduction ionique dans les solides est décrite comme un processus thermiquement activé impliquant les sites lacunaires [17]. En effet, les barrières énergétiques à franchir au cours du processus de diffusion sont élevées de par la nature de l'ion oxygène et exigent usuellement des températures importantes pour assurer la diffusion de l'oxygène. C'est pourquoi il semble surprenant que des ions oxygènes puissent être intercalés de manière réversible et topotactique à température ambiante. Il a été proposé par Paulus *et al.* que la diffusion de l'oxygène serait favorisée par la dynamique du réseau caractérisée par la relaxation et les mouvements coopératifs et locaux des polyèdres ce qui permet à la brownmillérite de basculer spontanément, transitoirement et localement (dans certains cas) vers la pérovskite.



A haute température, par exemple au-delà de 925 °C pour  $\text{BaInO}_{2.5}$ , les lacunes deviennent désordonnées et la symétrie initialement orthorhombique devient quadratique [18] dès lors le mécanisme de diffusion d'oxygène thermiquement activé impliquant les sites lacunaires doit être considéré [17].

Dans ce contexte, il a été montré que la pérovskite  $\text{LaSrFeCoO}_6$  de structure orthorhombique a la particularité de se transformer en brownmillérite  $\text{LaSrFeCoO}_5$  sous un flux de 10 %  $\text{H}_2/\text{N}_2$  [19]. Cette étude ayant été menée *ex situ* [19], nous nous sommes proposés de suivre *in situ* par NPD et par diffraction des rayons X synchrotron la réduction de  $\text{LaSrFeCoO}_6$  en  $\text{LaSrFeCoO}_5$  pour mettre en évidence d'éventuelles phases intermédiaires à l'instar de ce qui se produit dans  $\text{SrCoO}_{2.5}$  [12]. La Brownmillérite  $\text{LaSrFeCoO}_5$  ayant des propriétés magnétiques à température ambiante et étant facilement oxydable à l'air, son obtention *in situ* et son refroidissement sous atmosphère réductrice, la NPD permettra de déterminer la température de Néel et de suivre l'évolution de la structure magnétique. De plus des mesures de conductivité totale seront effectuées sous air pour évaluer  $\text{LaSrFeCoO}_6$  en tant que matériau de cathode pour SOFC.

## 1. Réduction *ex situ* de la pérovskite $\text{LaSrFeCoO}_6$ en brownmillérite $\text{LaSrFeCoO}_5$

La réduction de la pérovskite  $\text{LaSrFeCoO}_6$  sous un flux de 10 %  $\text{H}_2/\text{N}_2$  suivie par ATG (cf. Figure 6-2) montre qu'en partant de la phase  $\text{LaSrFeCoO}_6$  synthétisée sous air, on peut obtenir la phase  $\text{LaSrFeCoO}_5$  qui reste stable dans la plage de température 500 – 700 °C [19]. A des températures supérieures celle-ci se décompose en oxydes binaires.

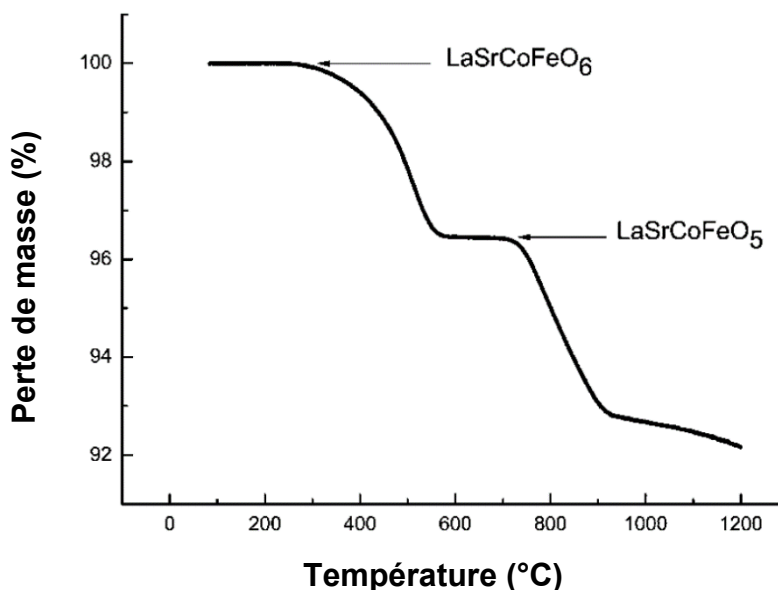
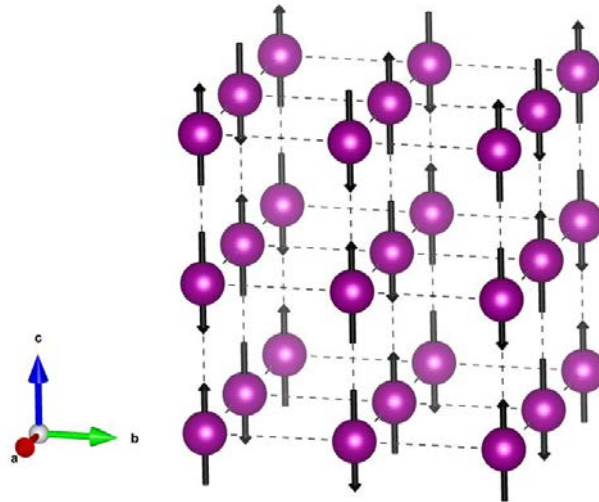


Figure 6-2. ATG de  $\text{LaSrFeCoO}_6$  sous un flux de 10 %  $\text{H}_2/\text{N}_2$  [19].

La phase réduite a pu être obtenue en chauffant  $\text{LaSrFeCoO}_6$  sous un flux de 10%  $\text{H}_2/\text{N}_2$  à 525 °C durant 12 h suivi d'un refroidissement lent jusqu'à température ambiante [19]. La phase initiale ainsi que la phase réduite ont été caractérisés *ex situ* par DRX, NPD à température ambiante et à 20 K, et par spectroscopie Mössbauer et des mesures de susceptibilité magnétique [19]. Les diffractogrammes collectés suggèrent que ni  $\text{LaSrFeCoO}_6$  ni  $\text{LaSrFeCoO}_5$  ne présentent d'ordre cationique en sites A (La/Sr) ou B (Co/Fe). En ce qui concerne la brownmillérite  $\text{LaSrFeCoO}_5$ , la NPD montre que la structure moyenne à température ambiante peut être indexée dans le groupe d'espace  $Icmm$  avec les paramètres de maille :  $a = 5,6341(1)$  Å,  $b = 15,8951(3)$  Å et  $c = 5,5029(4)$  Å. Comme détaillé dans le Chapitre 1, l'utilisation de ce groupe d'espace implique que les chaînes tétraédriques sont orientées en moyenne de manière aléatoire.

Pour  $\text{LaSrFeCoO}_5$ , les mesures de susceptibilité magnétique suggèrent des interactions d'échange antiferromagnétiques (AFM) à température ambiante. Pour les oxydes de type pérovskite, les différentes structures magnétiques prédites par Goodenough [20] sont répertoriées par Wollan *et al.* [21] sur la base d'une étude extensive de  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) par NPD. Dans notre cas de modèle de structure AFM de type G, chaque moment magnétique est aligné de manière antiparallèle à tous ses plus proches voisins suivant une direction, comme le montre schématiquement la Figure 6-3.



**Figure 6-3. Représentation schématique des moments magnétiques dans une structure AFM de type G.**

En tenant compte des caractérisations structurales et magnétiques *ex situ* [19], l'étude *in situ* de la réduction de  $\text{LaSrFeCoO}_6$  par NPD et DRX synchrotron permettrait de mettre en évidence d'éventuelles phases intermédiaires intervenant au cours de la réduction. De plus, une fois la phase brownmillérite obtenue par réduction *in situ* à haute température, le refroidissement permettra de déterminer la température de Néel lors de l'apparition des pics de la phase magnétique et de suivre l'évolution des moments magnétiques dans les sites tétraédriques et octaédriques en fonction de la température.

## 2. Etude *in situ* de la réduction de $\text{LaSrFeCoO}_6$ vers $\text{LaSrFeCoO}_5$

### 2.1. Synthèse, analyses préliminaires et conditions expérimentales de diffraction

Un échantillon de  $\text{LaSrFeCoO}_6$  a été préparé par voie céramique. Des quantités stœchiométriques de  $\text{La}_2\text{O}_3$  (préalablement séché et décarbonaté à 800 °C sous air),  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  et  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ont été mélangées, pastillées et recuites à 1300 °C sous air pendant 48 h avec un broyage intermédiaire. La DRX a permis de déterminer que l'échantillon est pur et monophasé.

La collecte de NPD a été effectuée en utilisant des données TOF mesurées au laboratoire Rutherford Appleton à ISIS près d'Oxford sur l'instrument POLARIS. Les mesures TOF ont l'avantage d'utiliser la totalité du faisceau polychromatique incident de neutrons permettant à la fois une caractérisation nucléaire précise grâce aux neutrons rétrodiffusés et une caractérisation magnétique grâce aux détecteurs aux bas angles.

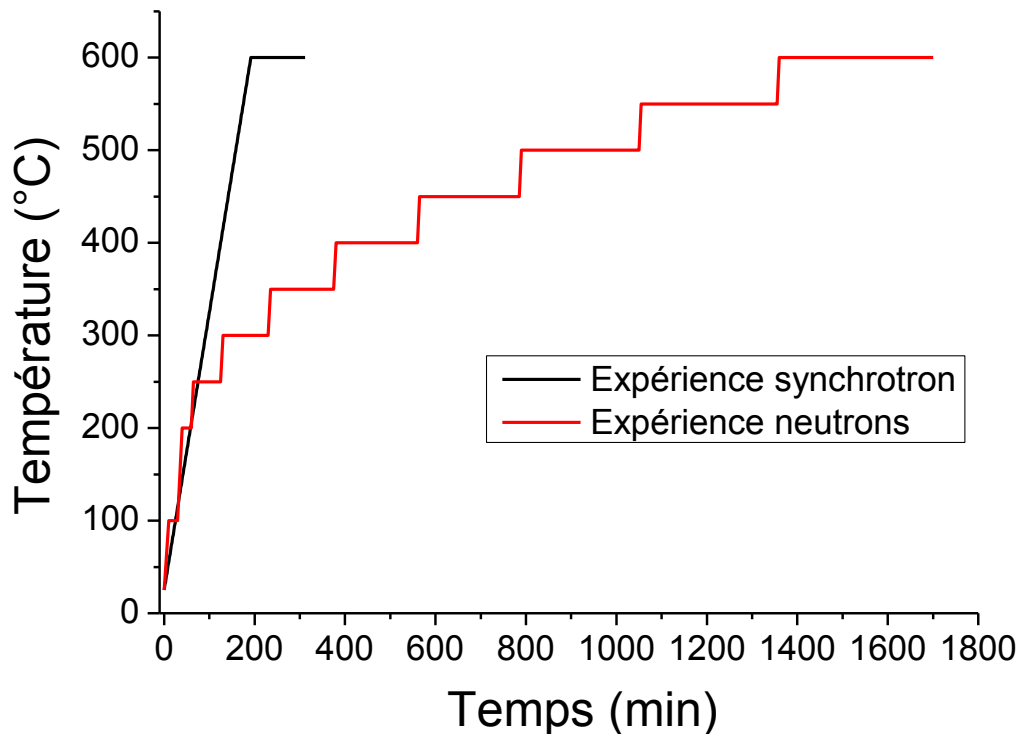
L'environnement échantillon est similaire à celui du diffractomètre D20 : environ 5 g d'échantillon sont chargés dans un tube de quartz avec un fritté à la base de l'échantillon pour éviter l'éjection de la poudre. Les deux thermocouples de suivi et de contrôle sont placés respectivement au-dessus et en dessous de l'échantillon.

Concernant la collecte des données synchrotron, elle a été effectuée sur le diffractomètre deux cercles haute résolution BM01B à l'ESRF (*European Synchrotron Radiation Facility* à Grenoble, géométrie Debye-Scherrer) en utilisant la longueur d'onde  $\lambda = 0,504164 \text{ \AA}$  sélectionnée par un double monochromateur de silicium. La détection est assurée par une rangée de 6 détecteurs ponctuels Na-I précédés de 6 analyseurs en Silicium (111).

La cellule de réactivité permet le passage de différents gaz à travers un capillaire de quartz de 0,7 mm de diamètre dont l'oscillation assure une bonne moyenne de mesure sur l'ensemble des cristallites. De la laine de quartz a été mise en place à la sortie du tube capillaire afin d'éviter toute éjection de poudre. Une soufflette de gaz chaud permet de monter en température l'échantillon jusqu'à 750 °C.

Pour les deux expériences, le même gaz a été utilisé : 5 % H<sub>2</sub>/He. Dans le cas de la NPD, une longue collecte d'environ une heure a été effectuée à température ambiante. Ensuite, pendant le cycle de réduction plusieurs diagrammes de 10 minutes ont été collectés à chaque température. La température a été augmentée avec des pas de 50 °C à partir de 200 °C. Pour pallier à la diminution de l'intensité avec l'augmentation de la température le nombre de diagrammes collectés a été augmenté de deux à chaque pas de température. Par exemple trois diagrammes de 10 minutes ont été collectés à 250 °C, cinq diagrammes à 300 °C, jusqu'à 17 diagrammes à 600 °C. Pour finir, les diffractogrammes identiques à chaque température ont été sommés pour améliorer la statistique de comptage, après avoir vérifié la stabilité des données à chaque plateau.

Dans le cas de l'expérience au synchrotron une rampe de chauffage de 3 °C/min a été utilisée combinée à des collectes de 10 minutes ce qui donne une résolution thermique de 30 °C par collecte.



**Figure 6-4. Représentation schématique du profil de température utilisé pour la réduction de LaSrFeCoO<sub>6</sub> dans le cas de l'expérience de DRX synchrotron (BM01B à l'ESRF) et de l'expérience de TOF-NDP (POLARIS à ISIS).**

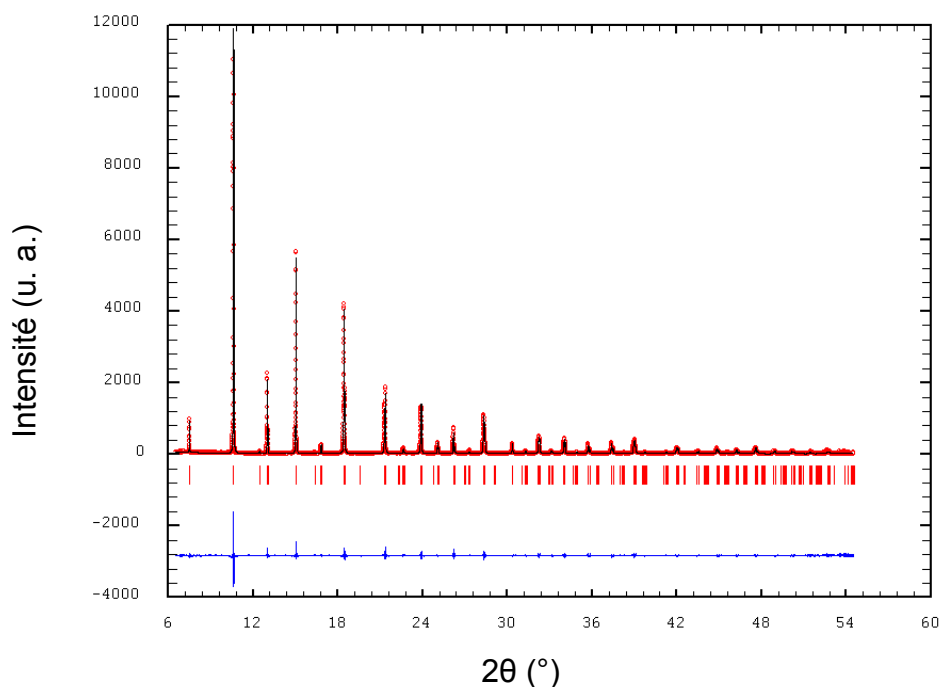
## 2.2. Structure du composé à l'ambiante

Les affinements de Rietveld à partir des données NPD et DRX synchrotron de la phase initiale  $\text{LaSrFeCoO}_6$  convergent vers des résultats identiques à ce qui a été observé précédemment par NPD [19]. Le diffractogramme synchrotron ne montre aucun pic de surstructure qui pourrait traduire un éventuel ordre cationique sur le site A ou B.

**Tableau 6-1. Paramètre structuraux à température ambiante de  $\text{LaSrFeCoO}_6$  obtenus à partir de DRX synchrotron  $\lambda = 0,504164 \text{ \AA}$ .**

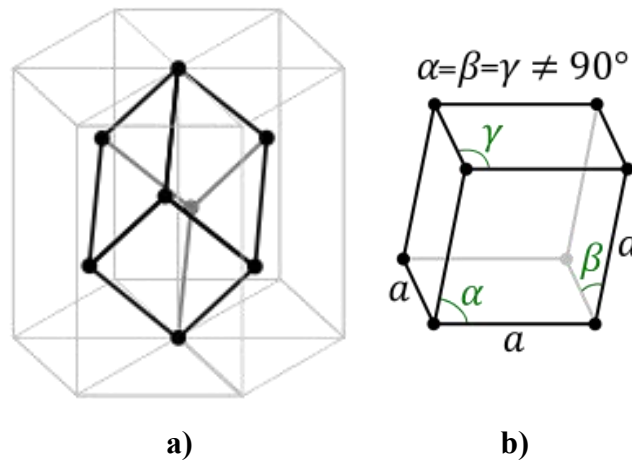
Atomes	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$B_{\text{iso}} (\text{\AA}^2)$	Occupation
La/Sr	0	0	0,25	0,377(5)	0,5/0,5
Fe/Co	0	0	0	0,210(8)	0,5/0,5
O	0	0,4726(5)	0,25	0,57(4)	1

Groupe d'espace  $R\bar{3}c$  (N° 167):  $a = 5,45342(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 13,30333(5) \text{ \AA}$ ,  $R_{\text{wp}} = 14,3\%$ ,  $R_p = 15,9\%$ ,  $R_{\text{Bragg}} = 3,40\%$  et  $\chi^2 = 1,01$ .



**Figure 6-5. Affinement de Rietveld de  $\text{LaSrFeCoO}_6$  à température ambiante à partir des données de DRX synchrotron ( $\lambda = 0,504164 \text{ \AA}$ ).**

Les paramètres structuraux issus des données de diffraction révèlent que  $\text{LaSrFeCoO}_6$  est une pérovskite déformée dont la structure peut être affinée dans le groupe d'espace rhomboédrique  $R\bar{3}c$  (cf. Figure 6-6) en accord avec un facteur de tolérance de Goldschmidt inférieur à 1 ( $t = 0,96$ ) [22]. Cette distorsion est similaire à celle observée dans les pérovskites  $\text{LaFe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$  [23] et  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$  [24]. Elle équivaut à une symétrie pseudo-cubique de paramètre  $a = b = c$  et  $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$ . Dans le cas présent,  $a = 3,8503(3) \text{ \AA}$  et  $\alpha = 90,167(1)^\circ$ . Cette distorsion comporte deux caractéristiques : la première concerne la métrique car les longueurs des diagonales sont inégales ( $5,4534(4) \text{ \AA}$  et  $5,4385(4) \text{ \AA}$ ) ce qui implique le dédoublement des raies principales et la seconde est associée à la rotation des octaèdres impliquant la présence de faibles pics de surstructure.

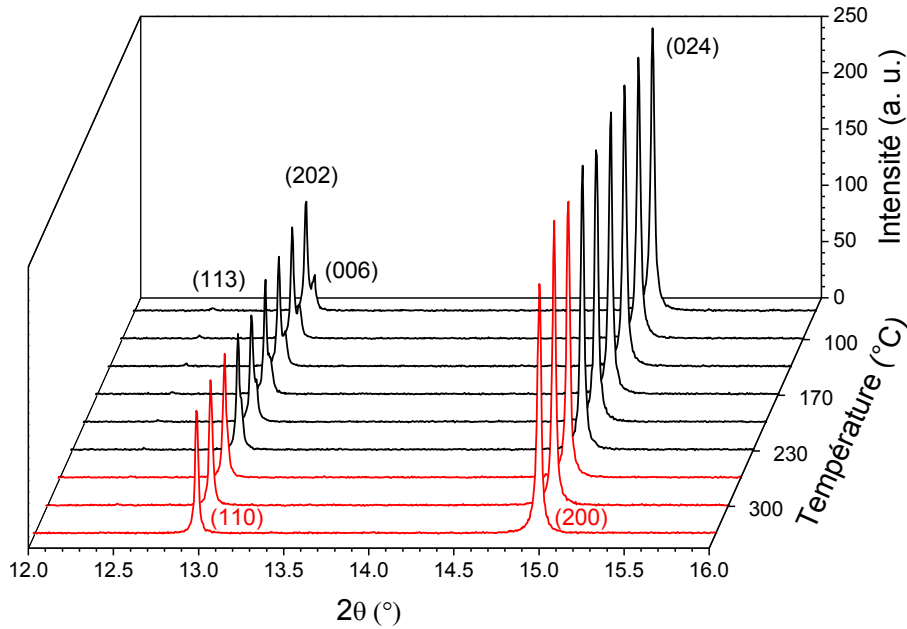


**Figure 6-6. a) Maille rhomboédrique primitive inscrite dans une maille hexagonale. Noter que le volume de la maille hexagonale est trois fois plus grand que celui de la maille rhomboédrique – b) Maille cristalline rhomboédrique où apparaît l'angle de distorsion  $\alpha$ .**

## 2.3. Disparition de la distorsion rhomboédrique initiale

### 2.3.1. Evolution en conditions réductrices de la distorsion initiale

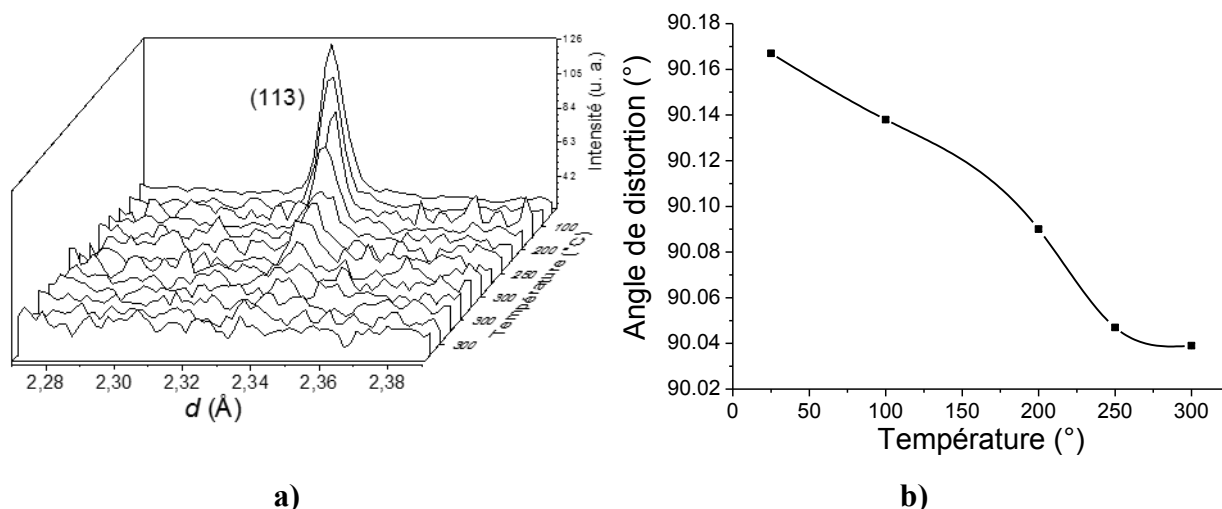
A partir des données de DRX synchrotron, montrées dans la Figure 6-7, on observe une diminution de la distorsion rhomboédrique évoquée précédemment entre la température ambiante et  $300^\circ\text{C}$ . En effet, les raies (202) et (006) autour de  $15^\circ 2\theta$  se rapprochent au fur et à mesure que la température augmente et fusionnent finalement à  $300^\circ\text{C}$  en une seule raie qui s'indexe (110) dans le groupe d'espace cubique  $Pm\bar{3}m$ .



**Figure 6-7. Partie des diagrammes bruts collectés au synchrotron pendant le chauffage sous 5 %  $H_2/He$  de  $LaSrFeCoO_6$ . Les pics de la phase initiale sont indexés dans le groupe d'espace rhomboédrique  $R\bar{3}c$  (courbes noires) et ceux de la phase finale dans le groupe d'espace cubique  $Pm\bar{3}m$  (courbes rouges).**

D'après l'ATG (cf. Figure 6-2), la réduction ne commence qu'à partir de 300 °C ce qui *a priori* exclut le phénomène de réduction et indique que la diminution de la distorsion serait induite par la température. Cependant afin d'évaluer le rôle du taux d'oxygène les données neutrons ont été analysées. Pendant le chauffage on observe une nette diminution du pic de surstructure (113) jusqu'à sa disparition complète autour de 300 °C qui traduit une transition vers une symétrie plus élevée (cf. Figure 6-8 a).





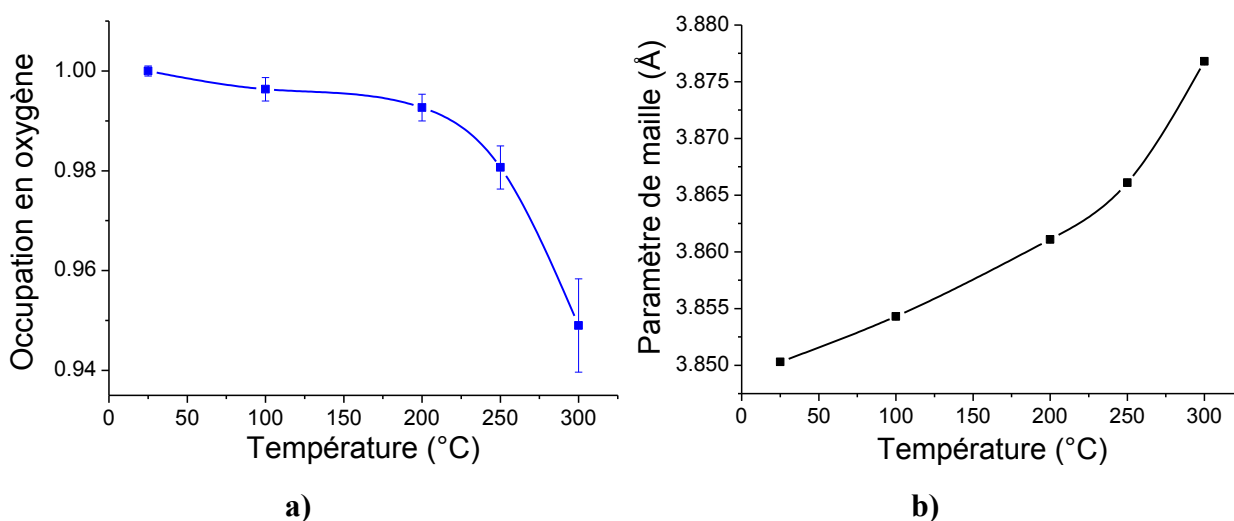
**Figure 6-8. Evolution en fonction de la température : a) du pic de surstructure (113) provenant des données de NPD – b) de l'angle de distortion  $\alpha$ .**

Les affinements de Rietveld des données de NPD ont été systématiquement effectués pour le dernier diagramme collecté à chaque température ce qui a permis d'estimer l'évolution structurale tout au long du chauffage (Figure 6-8 b). On observe bien une diminution de la distorsion rhomboédrique avec l'augmentation de la température jusqu'à une valeur proche de 90 ° à 300 °C en accord avec la diminution de l'intensité du pic de surstructure (113).

Il est courant que dans les oxydes la stœchiométrie soit un paramètre déterminant dans les changements structuraux. Le taux d'occupation en oxygène du composé a pu être extrait des affinements des données de NPD pour les différentes températures mesurées. La Figure 6-9 a) montrant l'évolution du taux d'occupation du site de l'oxygène est en accord avec l'ATG puisqu'on observe un taux d'oxygène quasi constant jusqu'à 200 °C puis une chute brutale de ce dernier à 300 °C annonçant la réduction. Entre 200 et 300 °C, il est difficile de corréler la diminution du taux d'oxygène (cf. Figure 6-9 a) avec la diminution de la distorsion rhomboédrique (cf. Figure 6-8 b) car cette dernière se fait progressivement en fonction de la température et non brusquement à partir de 250 °C. Entre l'ambiante et 200 °C le taux d'oxygène reste proche de 100 % alors que l'angle  $\alpha$  passe de 90,167(1) ° à 90,098(1) °.

Bien qu'à des températures supérieures à 200 °C en conditions réductrices la diminution du taux d'oxygène diminue la distorsion de la maille rhomboédrique, il semble raisonnable de penser que

même en conditions oxydantes la transformation de la phase rhomboédrique en phase cubique peut être observée. En effet, cette transition de phase du second ordre a déjà été rapportée sous air pour des composés similaires comme  $\text{LaAlO}_3$  où elle se produit autour de  $544^\circ\text{C}$  [25, 26] et  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$  où elle se produit autour de  $500^\circ\text{C}$  [24]. Par conséquent, pour compléter ces observations, des mesures de DRX *in situ* sous air en fonction de la température ainsi qu'une ATG ont également été effectuées pour suivre l'évolution de la distorsion en fonction du taux d'oxygène en conditions oxydantes.

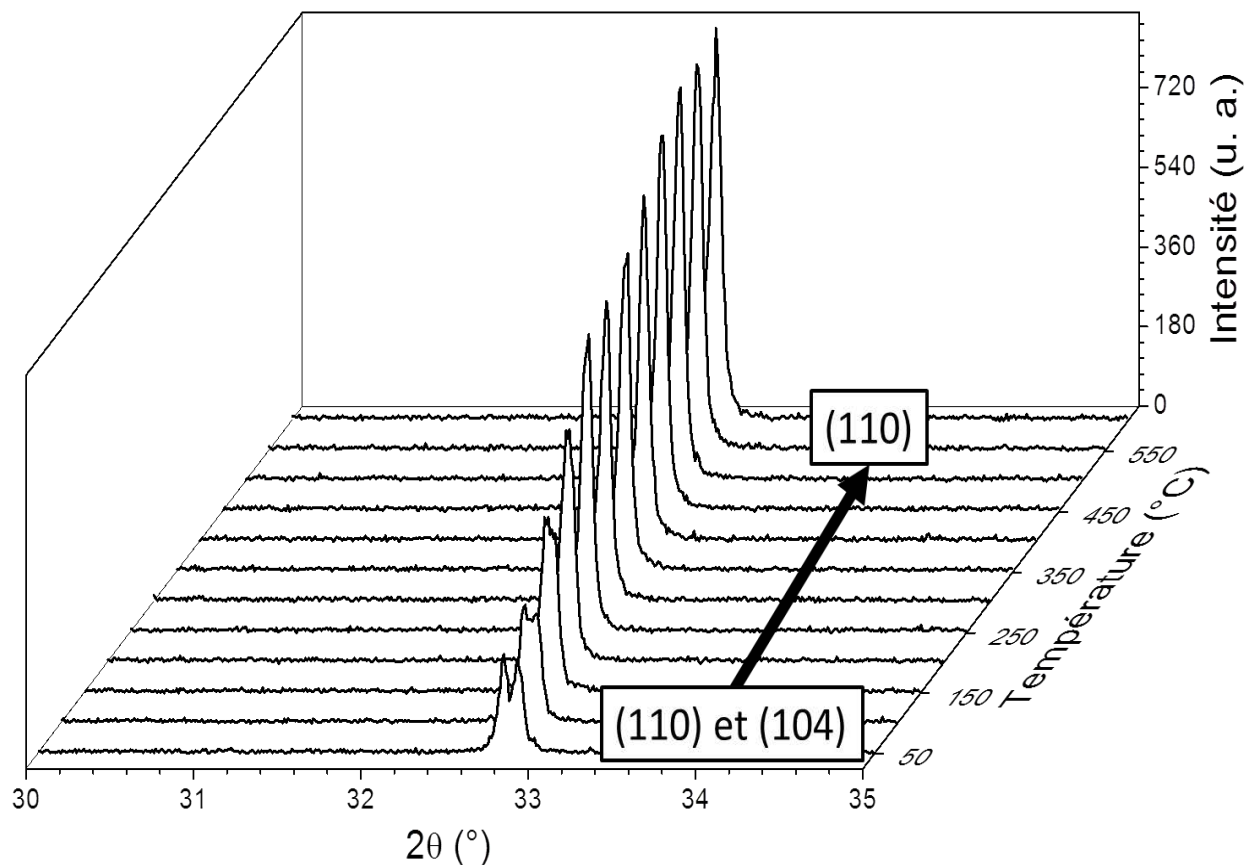


**Figure 6-9.** Evolution extraite à partir des données de NPD a) du taux d'occupation du site de l'oxygène et b) du paramètre de maille réduit de  $\text{LaSrCoFeO}_6$  au chauffage sous 5 %  $\text{H}_2/\text{He}$ .

### 2.3.2. Evolution sous air de la distorsion initiale

La Figure 6-10 montre l'évolution des diagrammes de DRX bruts collectés *in situ* sous air statique entre  $50^\circ\text{C}$  et  $600^\circ\text{C}$ . On peut constater que les pics de diffraction (110) et (104) tendent à se rejoindre au fur et à mesure que la température augmente. Ces deux pics fusionnent en apparence autour de  $250^\circ\text{C}$  mais l'augmentation de l'intensité de la réflexion jusqu'à  $450^\circ\text{C}$  montre qu'en réalité il s'agit toujours des raies (110) et (104) qui continuent de se rapprocher. Ce n'est qu'à partir de  $500^\circ\text{C}$  que l'intensité reste constante ce qui permet d'affirmer qu'il n'y a plus qu'un seul pic qui peut être indexé (110) dans le groupe d'espace cubique  $Pm\bar{3}m$ . Selon l'ATG sous air, à  $500^\circ\text{C}$ , la stœchiométrie du composé correspond à la formule  $\text{LaSrFeCoO}_{5.99(1)}$  ce qui indique que la distorsion disparaît même pour le composé stœchiométrique mais à des températures

plus élevées. La différence notable entre les températures de disparition de la distorsion rhomboédrique sous air et sous 5 %  $H_2/He$  montre, malgré tout, que le taux d'oxygène joue un rôle sur cette distorsion. El Shinawi *et al.* [19] ont pu isoler la phase  $LaSrFeCoO_{5,56}$  et sa caractérisation à température ambiante par NPD indique que la distorsion rhomboédrique est plus faible que pour  $LaSrFeCoO_6$ . En effet, l'angle  $\alpha$  est de  $90,166^\circ$  pour la phase stœchiométrique et de  $90,051^\circ$  pour  $LaSrFeCoO_{5,56}$  ce qui indique que la présence de lacunes permet à la structure de se relaxer.

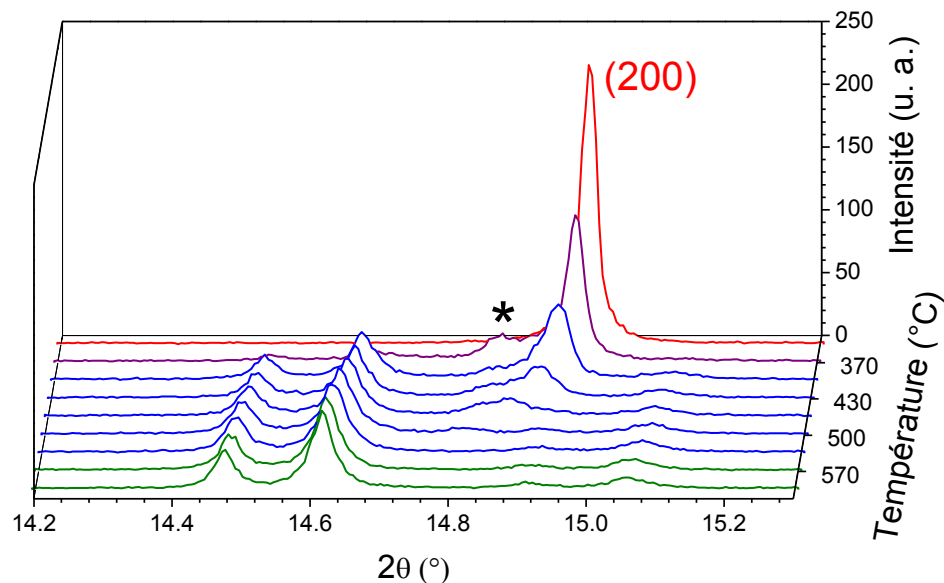


**Figure 6-10.** Partie des diagrammes DRX bruts de  $LaSrFeCoO_6$  collectés *in situ* sous air statique entre 50 °C et 600 °C. Le doublet de la phase initiale est indexé dans le groupe d'espace rhomboédrique  $R\bar{3}c$ . Le pic de la phase à haute température, à partir de 500 °C, est indexé dans le groupe d'espace cubique  $Pm\bar{3}m$ .

## 2.4. Réduction sous hydrogène

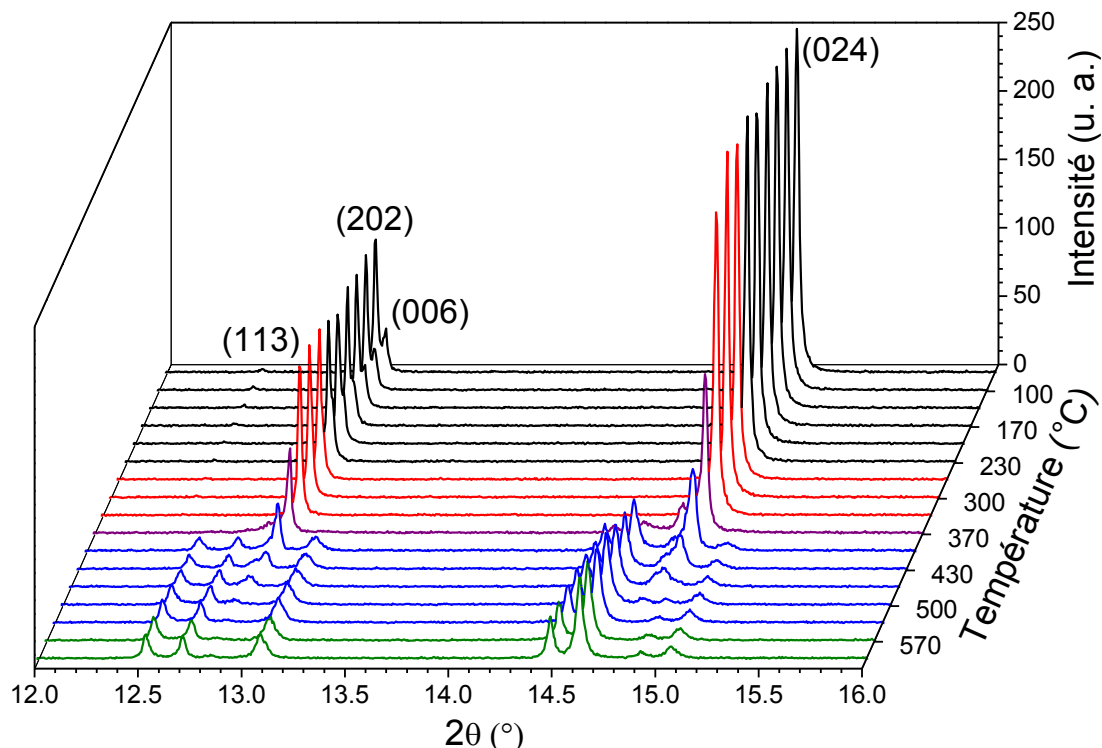
Si l'on considère les diagrammes de DRX synchrotron bruts sous hydrogène (cf. Figure 6-11), on peut diviser en cinq régions les phénomènes intervenant lors de la réduction.

- i. En noir : la phase initiale  $\text{LaSrFeCoO}_6$  subit une réduction de sa distorsion on observe nettement que les raies (202) et (006) indexées dans le groupe d'espace  $R\bar{3}c$  tendent à se rapprocher.
- ii. En rouge : les deux pics (202) et (006) ont fusionné et le pic de surstructure (113) de la phase initiale a complètement disparu. La structure peut être affinée en utilisant une symétrie cubique.
- iii. En violet à 370 °C : comme montré sur la Figure 6-11, on aperçoit sur un seul diagramme la présence d'un pic supplémentaire à gauche de la raie (200). Comme ce pic n'appartient pas à la phase complètement réduite (en vert), il peut raisonnablement être attribué à une deuxième phase cubique possédant un paramètre de maille plus élevé que la première phase cubique apparaissant lors de la réduction. Comme, d'une part la rampe de chauffage utilisée est trop importante et que, d'autre part la quantité d'échantillon utilisée pour les collectes de données synchrotron est faible (quelques mg), les temps de réaction s'en trouvent grandement réduits ce qui n'a pas permis d'observer en détail cette transition structurale. Dans l'étude synchrotron, cet aspect sera négligé mais détaillé dans l'étude de NPD.



**Figure 6-11. Partie des diagrammes bruts collectés au synchrotron pendant le chauffage de  $\text{LaSrCoFeO}_6$  sous 5 %  $\text{H}_2/\text{He}$ . Le pic de la phase intermédiaire cubique est indexé dans le groupe d'espace  $Pm\bar{3}m$ . Le pic provenant de la deuxième phase cubique observé succinctement est marqué d'une étoile.**

- iv. En bleu (à partir de 370 °C), en négligeant la contribution de la deuxième phase évoquée dans la partie (iii) on entre dans un domaine biphasé : la phase de symétrie cubique *a priori* stœchiométrique intermédiaire disparaît au profit d'une autre phase vraisemblablement sous-stœchiométrique.
- v. En vert (à partir de 570 °C), on observe une seule phase réduite orthorhombique  $\text{LaSrFeCoO}_5$  de structure de type brownmillérite qui sera étudiée en détail par NPD.



**Figure 6-12.** Partie des diagrammes bruts collectés au synchrotron pendant le chauffage de  $\text{LaSrCoFeO}_6$  sous 5 %  $\text{H}_2/\text{He}$ . Les pics de la phase initiale sont indexés dans le groupe d'espace rhomboédrique  $R\bar{3}c$ . Voir le texte pour l'explication des différentes couleurs.

L'évolution de la teneur en oxygène et du paramètre de maille de  $\text{LaSrCoFeO}_{6-\delta}$  chauffé sous 5 %  $\text{H}_2/\text{He}$  a été déterminée à partir des données neutrons (Figure 6-9 b). Après une évolution linéaire des paramètres de maille qui coïncide avec un taux d'oxygène constant entre l'ambiante et 200 °C, une augmentation soudaine concomitante avec la perte d'oxygène se produit à partir de 200 °C. Cette augmentation est cohérente avec la réduction partielle des métaux de transition qui induit une augmentation de leur rayon ionique.

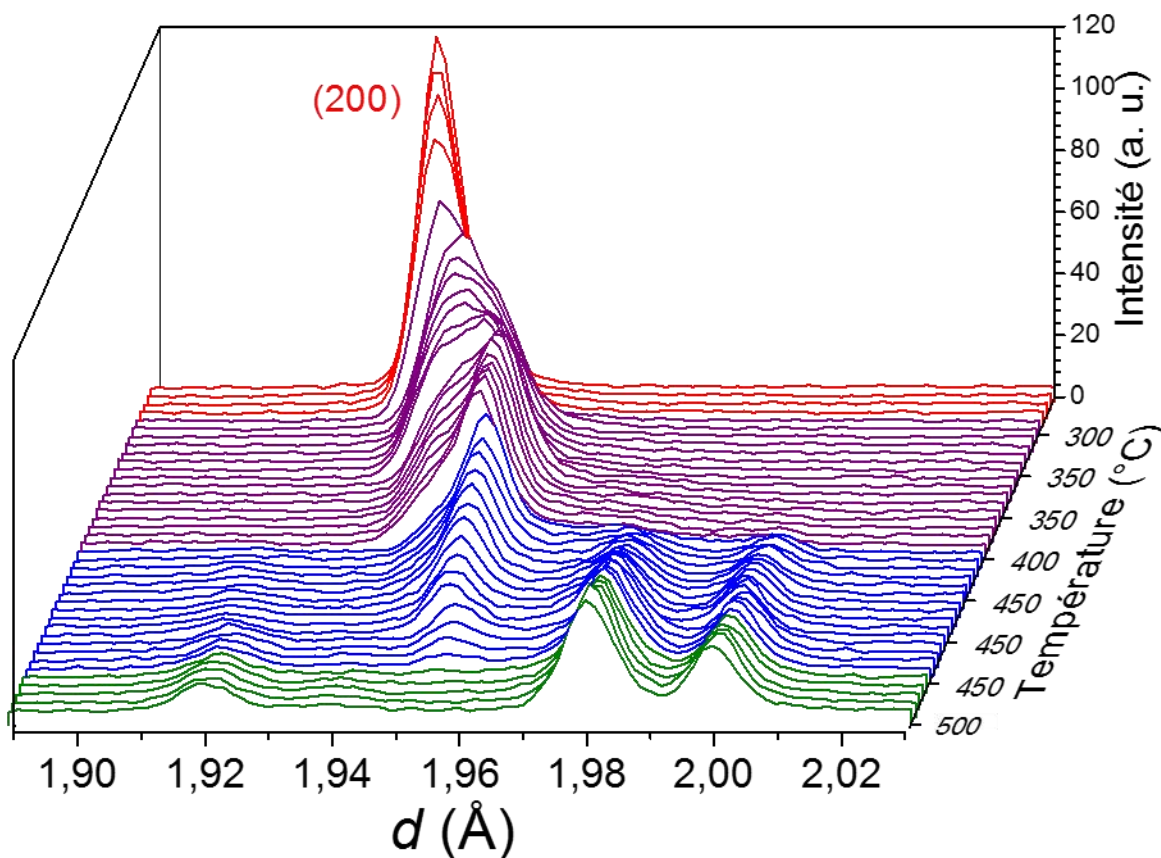
Après la diminution de la distorsion jusqu'à 250 °C, sa disparition complète est observée à 300 °C, température à laquelle la symétrie devient cubique. Contrairement à ce qui a été observé en DRX *in situ* sous air à des températures supérieures à 300 °C, ici les phénomènes de réduction entrent en jeu (décrit dans la sous-section suivante). En effet, le dernier diagramme collecté à 300 °C présente un élargissement systématique de tous les pics de diffraction rendant difficile l'appréciation de la distorsion de la phase initiale. Il a été modélisé en considérant la coexistence

de deux phases cubiques de paramètres de maille proches et de stœchiométries en oxygène légèrement différentes.

#### **2.4.1. Passage de la phase cubique à la brownmillérite suivie par NPD**

Comme il a été constaté avec les données synchrotron, après une transition de la phase rhomboédrique vers la phase cubique, la réduction vers la brownmillérite s'amorce. Cependant comme on peut le constater dans la Figure 6-4, pour des contraintes de temps une rampe beaucoup plus rapide a été utilisée pour l'expérience synchrotron. Si l'on se concentre sur les données de NPD, on observe que la partie (iii) est exacerbée comparé aux données synchrotron. En effet, en examinant les données brutes de la rangée de détecteurs N° 5 (haute résolution, rétrodiffusion) on observe bien la diminution de la distorsion rhomboédrique et la transformation progressive vers une phase apparemment cubique mais le fait de chauffer plus lentement nous permet de mettre en évidence autre aspect.

La Figure 6-13 montre l'évolution de la raie (200) indexée dans le groupe d'espace cubique  $Pm\bar{3}m$  dans la plage de température 300 °C (diagrammes représentés en rouge sur la Figure 6-12) à 500 °C (diagrammes représentés en vert sur la Figure 6-12) pendant la réduction. Si l'on se réfère au code couleur de la Figure 6-12, les diagrammes représentés en rouge correspondent à la phase cubique identifiée par DRX synchrotron précédemment.



**Figure 6-13. Partie des diagrammes de NPD bruts de  $\text{LaSrCoFeO}_6$  collectés en chauffant sous 5 %  $\text{H}_2/\text{He}$ . Les pics représentés en rouge sont indexés dans le groupe d'espace cubique  $Pm\bar{3}m$ .**

Si l'on se réfère à la Figure 6-12, une fois la distorsion disparue, la phase cubique transite vers la phase brownmillérite. Or sur la Figure 6-13, on observe qu'au-delà de 300 °C, un élargissement du pic de diffraction (200) alors que l'intensité intégrée restant constante, il ne s'agit pas d'une amorphisation du composé. En effet, lorsqu'on prolonge la réduction soit à température constante soit en augmentant la température, on observe que cet élargissement est dû au dédoublement progressif du pic initial (200). Cette zone représentée en violet sur la Figure 6-13 n'a pas été observée clairement avec les données synchrotron.

La Figure 6-13 montre le dédoublement de la raie (200). Cependant, il est important de noter que tous les pics se retrouvent dédoublés (ou élargis en fonction de la résolution) vers des  $d_{hkl}$  plus faibles. Ce comportement que l'on peut attribuer à la coexistence de deux phases de même symétrie est différent de celui observé pour le composé similaire  $\text{SrCoO}_3$  dont seules les raies ( $h00$ ) et ( $hh0$ )



indexées dans une maille cubique sont dédoublées tandis que les réflexions (*hhh*) restent uniques [12]. Dans notre cas, comme aucun pic supplémentaire révélateur d'une surstructure n'a été observé, l'hypothèse de la croissance d'une deuxième phase cubique avec un paramètre de maille plus grand a été faite.

#### 2.4.1.1. Phases intermédiaires

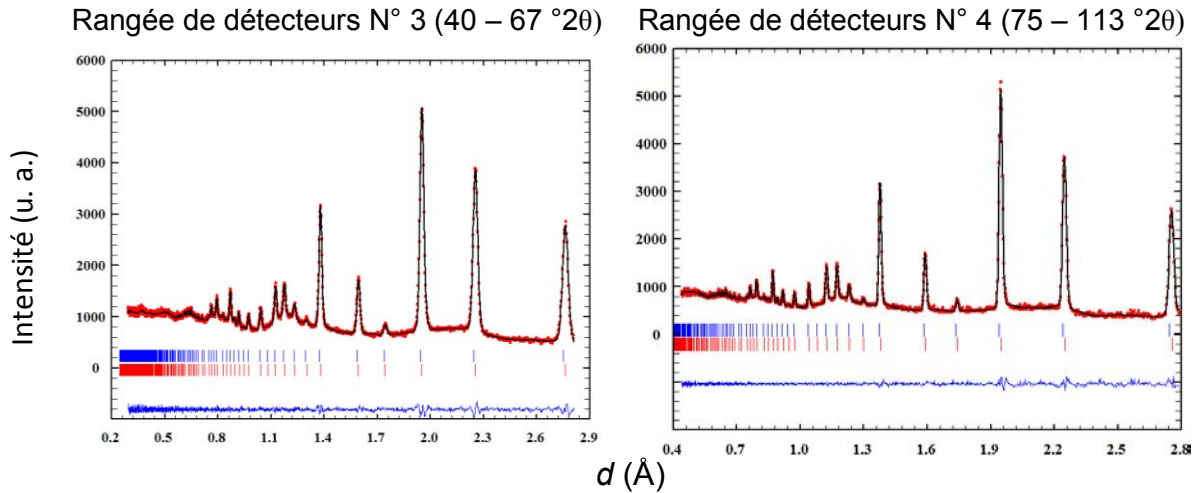
Afin d'expliquer cette ségrégation de phase à partir de 300 °C, les dernières séries de données obtenues à 350 °C en utilisant les 3 rangées de détecteurs de plus haute résolution ont été analysés en considérant deux phases cubiques de groupe d'espace  $Pm\bar{3}m$  de même composition cationique. Les paramètres structuraux affinés sont listés dans le Tableau 6-2.

**Tableau 6-2. Paramètres structuraux de LaSrFeCoO<sub>6-δ</sub> à 350 °C affinés à partir des données neutrons TOF.**

Atomes	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	<i>B</i> <sub>iso</sub> (Å <sup>2</sup> )	$\beta_{11} \times 10^4$	$\beta_{22} \times 10^4$	$\beta_{33} \times 10^4$	Occupation
<b>Phase <math>Pm\bar{3}m^a</math></b>								
<b>La/Sr</b>	0,5	0,5	0, 5	0,88(3)	-	-	-	0,5/0,5
<b>Fe/Co</b>	0	0	0	0,52(3)	-	-	-	0,5/0,5
<b>O</b>	0,5	0	0	-	132(9)	398(9)	398(9)	0,99(1)
<b>Phase <math>Pm\bar{3}m^b</math></b>								
<b>La/Sr</b>	0,5	0,5	0, 5	1,87(4)	-	-	-	0,5/0,5
<b>Fe/Co</b>	0	0	0	1,05(3)	-	-	-	0,5/0,5
<b>O</b>	0,5	0	0	-	195(14)	718(14)	718(14)	0,91(1)

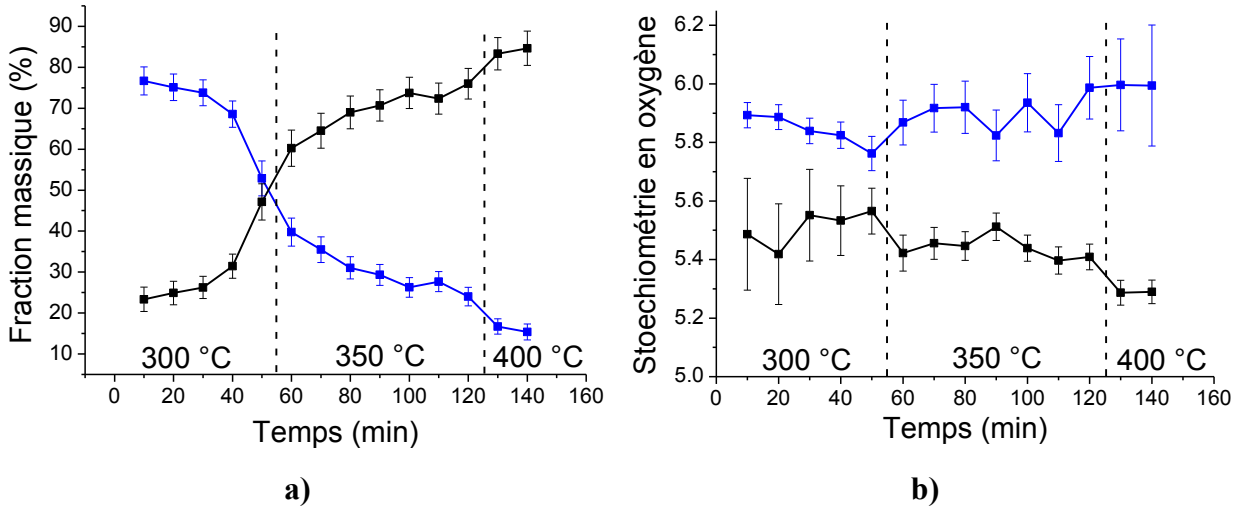
<sup>a</sup>Groupe d'espace  $Pm\bar{3}m$  (N° 221) : *a* = 3,8799(2) Å, fraction massique : 21(3) %

<sup>b</sup>Groupe d'espace  $Pm\bar{3}m$  (N° 221) : *a* = 3,8954(4) Å, fraction massique : 79(4) %  
 $\chi^2$  global = 2,31.



**Figure 6-14.** Affinement de Rietveld du dernier diffractogramme collecté à 350 °C sous hydrogène de  $\text{LaSrFeCoO}_{5.72(4)}$  (marqueurs bleus) et  $\text{LaSrFeCoO}_{5.57(8)}$  (marqueurs rouges).

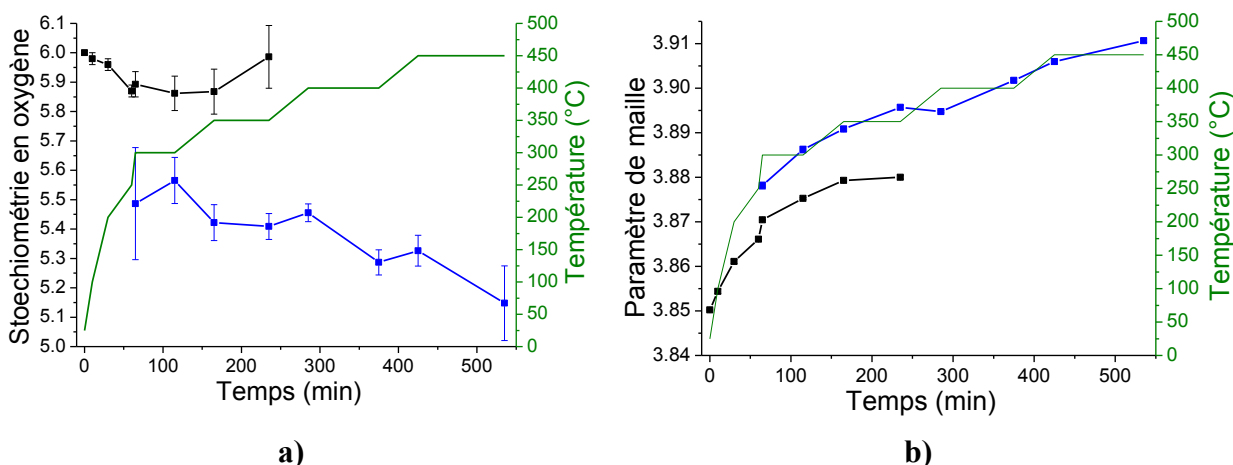
D'après les affinements de Rietveld, les différences entre ces deux phases résident dans la stœchiométrie en oxygène et les paramètres de maille. On obtient ainsi les phases  $\text{LaSrFeCoO}_{5.94(6)}$  et  $\text{LaSrFeCoO}_{5.46(6)}$ . Le fait que  $\text{LaSrFeCoO}_{5.46(6)}$  ait un paramètre de maille supérieur à la première est cohérent avec l'état d'oxydation plus faible des métaux de transition qui est environ (+III). Les affinements de Rietveld en mode séquentiel ont permis de suivre l'évolution des deux phases cubiques  $\text{LaSrFeCoO}_{6-\delta}$  qui coexistent entre 300 et 400 °C. La phase réduite présente dès 300 °C est en accord avec le début de la réduction observée par ATG (cf. Figure 6-2). En augmentant la température, la fraction massique de la phase réduite augmente pour atteindre 85(4) % après 20 minutes de chauffage à 400 °C (cf. Figure 6-15 a). Durant toute cette plage de température entre 300 et 400 °C, la stœchiométrie en oxygène de la phase initiale reste supérieure à celle de la phase réduite (cf. Figure 6-15 b) ce qui est caractéristique d'un gap de miscibilité en ce qui concerne la stœchiométrie en oxygène de  $\text{LaSrFeCoO}_{6-\delta}$  dans la gamme  $0,20 < \delta < 0,45$ .



**Figure 6-15. Evolution pendant les chauffages isothermes sous 5 % H<sub>2</sub>/He entre 300 et 400 °C de a) la fraction massique et b) de la stœchiométrie en oxygène. Les courbes bleue et noire correspondent aux phases cubiques oxydée et réduite, respectivement.**

L'évolution globale de la stœchiométrie en oxygène et du paramètre de maille entre la température ambiante et la fin de l'isotherme à 450 °C sont donnés dans la Figure 6-16. Après 20 minutes de chauffage à 400 °C sous hydrogène, la fraction massique de la phase initiale est de seulement 15(2) % et va continuer à décroître en prolongeant le chauffage. Lors de cette isotherme à 400 °C on observe la croissance de la phase brownmillérite. A cause de la faible fraction massique des deux phases précédentes, les affinements en mode séquentiel n'ont pas pu converger de manière satisfaisante en utilisant un modèle comportant trois phases. C'est pourquoi seul le dernier diagramme à 400 °C a été affiné en utilisant un modèle comportant la phase réduite et la brownmillérite dans le but de suivre l'évolution de la phase cubique réduite.

A la fin de l'isotherme à 400 °C, ce qui correspond à la fin de la zone violette de la Figure 6-13, la composition de la phase cubique réduite est : LaSrFeCoO<sub>5,29(4)</sub>.



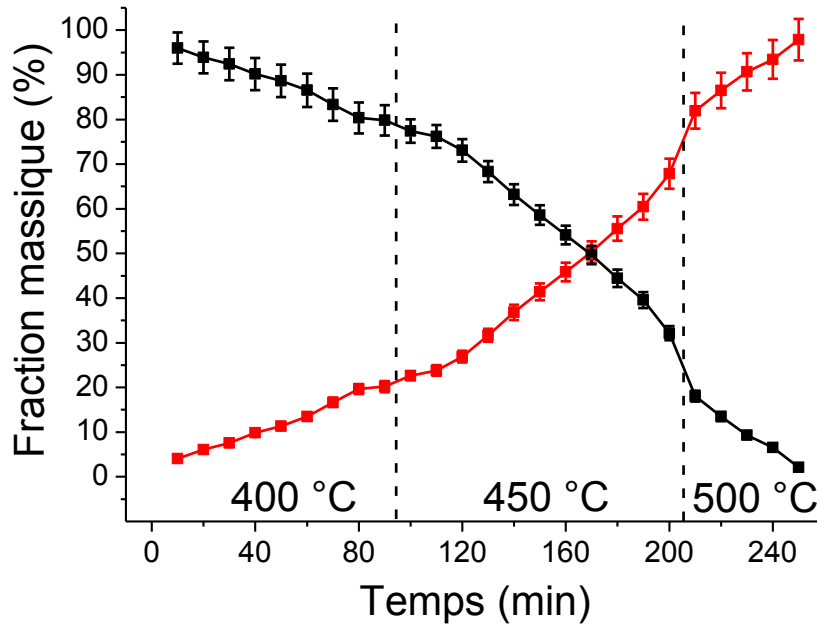
**Figure 6-16. Evolution en fonction de la température pour la phase initiale (courbe bleue) et pour la phase cubique réduite (courbe noire) : a) du taux d’occupation du site de l’oxygène – b) du paramètre de maille comparable à celui de la pérovskite. Ici, la contribution de la brownmillérite a été volontairement omise pour se focaliser sur les deux phases cubiques.**

Lors de la coexistence de phases aucun pic supplémentaire qui pourrait attester de l’ordre des lacunes en oxygène n’a été observé comme pour les phases homologues  $\text{SrFeO}_{2,875}$  et  $\text{SrFeO}_{2,75}$  rapportées lors de la réduction vers  $\text{SrFeO}_{2,5}$  [27]. Il convient de noter que lors d’une étude précédente d’El Shinawi *et al.* [19] la composition  $\text{LaSrFeCoO}_{5,56}$  a été obtenue par une trempe de l’échantillon à partir de la température de synthèse (1300 °C) dans de l’azote liquide. La structure de  $\text{LaSrFeCoO}_{5,56}$  fut affinée dans un groupe d’espace rhomboédrique similaire à celui de  $\text{LaSrFeCoO}_6$  présentant des lacunes désordonnées. La mise en évidence d’un gap de miscibilité pour  $\text{LaSrFeCoO}_{6-\delta}$  indique que la phase intermédiaire  $\text{LaSrFeCoO}_{5,56}$  isolée *ex situ* par El Shinawi *et al.* [19] correspond à la deuxième phase réduite qui se forme sous hydrogène à partir de 300 °C et dont la symétrie cubique est induite par la température.

#### 2.4.1.2. Passage à la brownmillérite

Comme cela a été évoqué dans la sous-section précédente, la brownmillérite apparaît lors du chauffage isotherme à 400 °C. Une fois que la phase cubique  $\text{LaSrFeCoO}_{5,29(4)}$  est formée, la poursuite du chauffage va induire une perte d’oxygène et la diminution de sa fraction massique au profit de la brownmillérite. La structure cubique ne pouvant subsister pour un taux de lacunes tel que  $0,7 < \delta < 1$ , un ordre des lacunes d’oxygène dans une la structure de type Brownmillérite s’opère. Ce réarrangement structural se fait *via* une transition du premier ordre de la pérovskite

déficitaire vers la Brownmillérite comme montré dans les diffractogrammes représentés en bleu dans les Figure 6-12 et Figure 6-13. L'évolution de cette transformation a pu être suivie par affinements de Rietveld entre 400 et 500 °C. Les fractions massiques obtenues sont représentées sur la Figure 6-17.



**Figure 6-17.** Evolution de la fraction massique de la pérovskite cubique déficitaire (courbe noire) et de la brownmillérite (courbe rouge) durant les chauffages isothermes de  $\text{LaSrCoFeO}_{6-\delta}$  sous flux de 5 % $\text{H}_2/\text{He}$ .

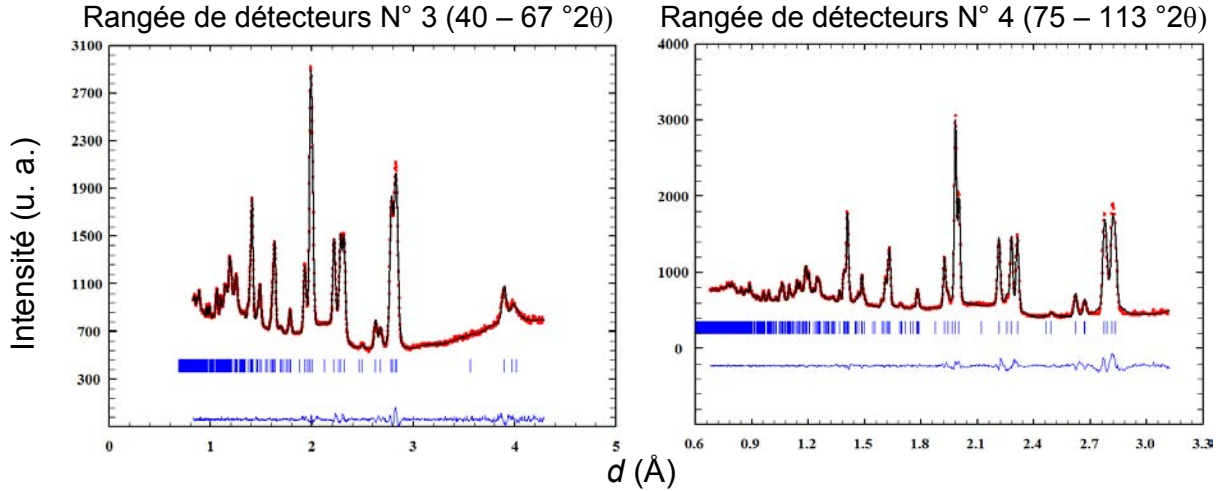
A la fin de l'isotherme à 450 °C la fraction massique de la pérovskite cubique déficitaire est de 32(2) % et la composition affinée est de  $\text{LaSrFeCoO}_{5,1(1)}$  ce qui montre que cette dernière peut accommoder un taux élevé de lacunes mais que la prolongation de la réduction induit un arrangement des lacunes dans une structure de type brownmillérite. On observe ainsi que la transition de la pérovskite déficitaire vers la brownmillérite est terminée à 500 °C, ce qui est cohérent avec l'ATG. Une fois la Brownmillérite obtenue, celle-ci va subsister jusqu'à 600 °C où l'addition des 17 collectes de 10 min chacune ont permis une caractérisation structurale à haute température à la différence des précédentes effectuées à température ambiante et à 20 K sur un

matériau obtenu par réduction *ex situ* [19]. Les paramètres structuraux de la brownmillérite à 600 °C sont listés dans le Tableau 6-3.

**Tableau 6-3. Paramètre structuraux à 600 °C de LaSrFeCoO<sub>5</sub> obtenus à partir de données neutrons TOF.**

Atomes	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$\beta_{11} \times 10^4$	$\beta_{22} \times 10^4$	$\beta_{33} \times 10^4$	$\beta_{13} \times 10^4$	Occupation
La/Sr	0,5109(6)	0,61095(9)	0	239(9)	17,5(8)	201(7)	-	0,5/0,5
Fe1/Co1	0	0	0	122(11)	26(2)	116(11)	-	0,5/0,5
Fe2/Co2	0,5598(9)	0,25	0,4556(14)	122(11)	26(2)	116(11)	-	0,5/0,5
O1	0,25	0,9925(2)	0,25	135(10)	33(2)	143(7)	-17(7)	1
O2	0,0431(8)	0,1395(2)	0	438(22)	31(2)	411(14)	-	1
O3	0,6262(10)	0,25	0,1109(9)	231(24)	32(3)	288(25)	108(15)	1

Groupe d'espace *Icmm* (N° 74):  $a = 5,6641(4)$  Å,  $b = 16,009(1)$  Å,  $c = 5,5480(4)$  Å,  $\chi^2$  global = 4,69.



**Figure 6-18. Affinement de Rietveld de la brownmillérite LaSrFeCoO<sub>5</sub> à 600 °C dans le groupe d'espace *Icmm*.**

La symétrie à 600 °C est la même que celle obtenue *ex situ* dans une étude précédente [19] par NPD à température ambiante.

## 2.5. Structure magnétique de la brownmillérite LaSrFeCoO<sub>5</sub>

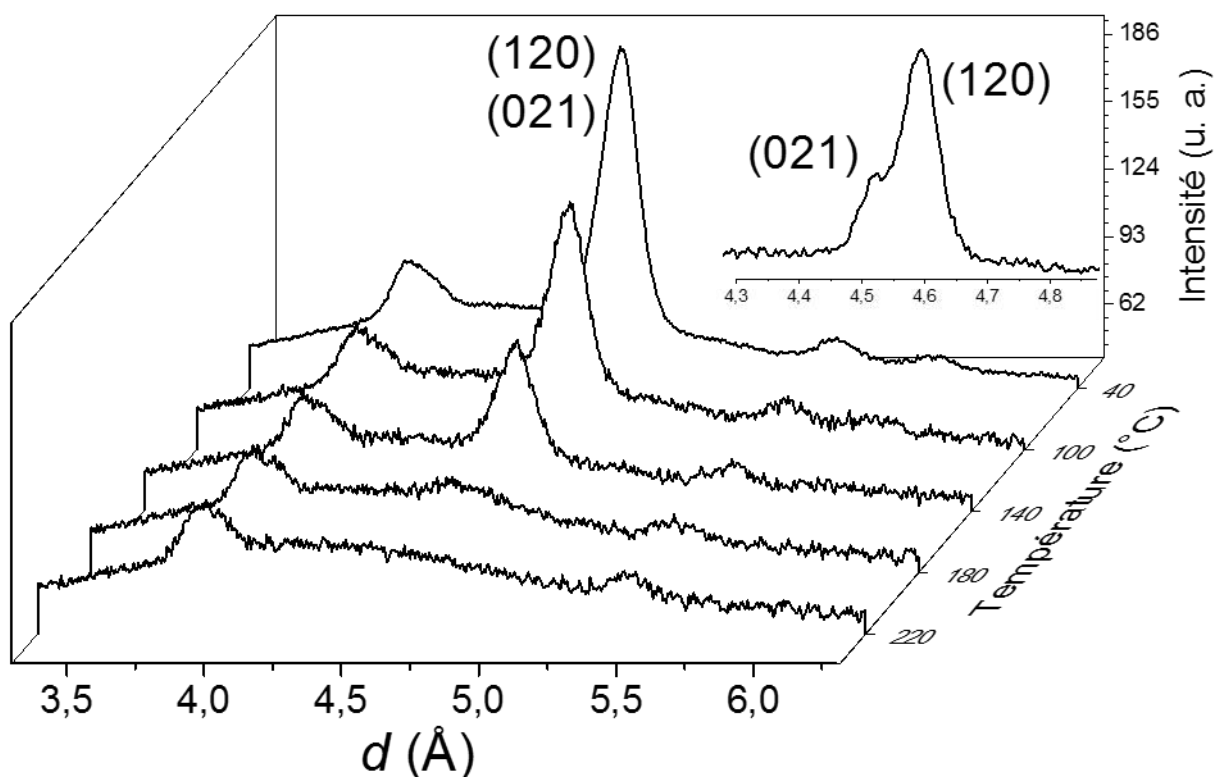
Lors du refroidissement de la brownmillérite, du point de vue structural seule une variation des paramètres de maille est observée. Concernant les propriétés magnétiques, les mesures de susceptibilité magnétique et la structure magnétique étudiée par NPD suggèrent des interactions AFM à température ambiante [19].

La NPD offre l'avantage de pouvoir explorer les propriétés magnétiques des matériaux, tant structurales que dynamiques. En effet, les neutrons possèdent un spin  $1/2$  et peuvent interagir avec le nuage électronique de l'atome porteur d'un moment magnétique. Dans le cas de la NPD pour la résolution structurale, où la taille des noyaux atomiques est très inférieure à la longueur d'onde des neutrons utilisés, le facteur de diffusion atomique est une fonction constante et indépendante du vecteur de diffusion : l'intensité diffusée par un noyau atomique est isotrope et ne dépend pas de l'angle de diffraction  $\theta$ . Dans le cas de la NPD pour la résolution magnétique, le nuage électronique de l'atome porteur de moment magnétique a une taille comparable à la longueur d'onde des neutrons et donc à l'instar de la DRX on introduit un facteur de forme magnétique qui correspond à la transformée de Fourier de la densité des électrons non-appariés de l'atome. De la même manière que pour la DRX, le facteur de forme magnétique est une fonction décroissante de  $\sin \theta / \lambda$  ce qui implique que l'intensité des réflexions magnétiques décroît aux grands angles de diffraction. D'où l'importance de la multitude de rangées de détecteurs accessibles pour les expériences TOF notamment aux bas angles (rangées de détecteurs N° 1 et 2).

En regardant les données de NPD brutes de la rangée de détecteurs N° 2 aux bas angles, correspondant à la gamme  $19-34^\circ 2\theta$ , on voit nettement, comme montré dans la Figure 6-19, la croissance d'un pic non-indexé dans la structure nucléaire.

Comme décrit dans le Chapitre 2, les différents groupes d'espace possibles pour indexer la structure moyenne nucléaire de la brownmillérite sont *Icmm*, *I2mb*, *Pcmm* or pour ces valeurs de  $d$  dans l'espace réciproque aucune réflexion n'est autorisée dans par groupes d'espace. Bien que dans la famille des brownmillérites des structures modulées aient été mise en évidence pour le composé  $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$  [28], l'intensité importante de ce pic comparé à ceux de la structure nucléaire (cf. Figure 6-20) et son absence en DRX permet d'affirmer que ce n'est pas un pic satellite de la structure nucléaire mais que cette réflexion est purement magnétique. En tenant compte de la métrique de la structure nucléaire, on peut affirmer que ce pic est constitué du doublet (120) et (021). Ce doublet

est clairement visible sur l'insert de la Figure 6-19 montrant les données de la rangée de détecteurs N° 3, aux bas angles avec une meilleure résolution que la N° 2.



**Figure 6-19.** Partie des diagrammes bruts de NPD provenant de la rangée de détecteurs N° 2 aux bas angles collectés pendant le refroidissement après réduction. Le pic correspondant à la phase magnétique est indexé (021) et (120) – L'insert montre ce pic dédoublé avec la rangée de détecteurs N° 3 de meilleure résolution.

La dépendance de la susceptibilité magnétique en fonction de la température, dans la gamme 5-300 K, suggère que le matériau est antiferromagnétique à température ambiante [19]. Dans les études précédentes sur des composés similaires, le même ordre antiferromagnétique est observé avec la particularité d'avoir des températures de Néel relativement élevés : 300 °C pour  $\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_5$  [29] et 430 °C pour  $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$  [30].

Compte tenu de ces observations, on peut d'ores et déjà attribuer l'évolution de l'intensité du pic montré dans la Figure 6-19 à la mise en ordre des moments magnétiques lors du refroidissement de la brownmillérite. A partir des données de diffraction on peut affirmer que la température de Néel se situe entre 180 et 220 °C car à 180 °C l'intensité du pic magnétique est non nulle (cf. Figure



6-19). L'étude du magnétisme par le biais de la NPD *in situ* a l'avantage de pouvoir accéder à des températures élevées comparé au SQUID, qui dans la plupart des cas ne peuvent accéder à des températures supérieures à 400 K (température à laquelle  $\text{LaSrFeCoO}_5$  est encore magnétique). De plus, ce matériau étant facilement oxydable à l'air ambiant, la caractérisation directe après réduction permet d'assurer l'étude de la composition réduite  $\text{LaSrFeCoO}_5$ .

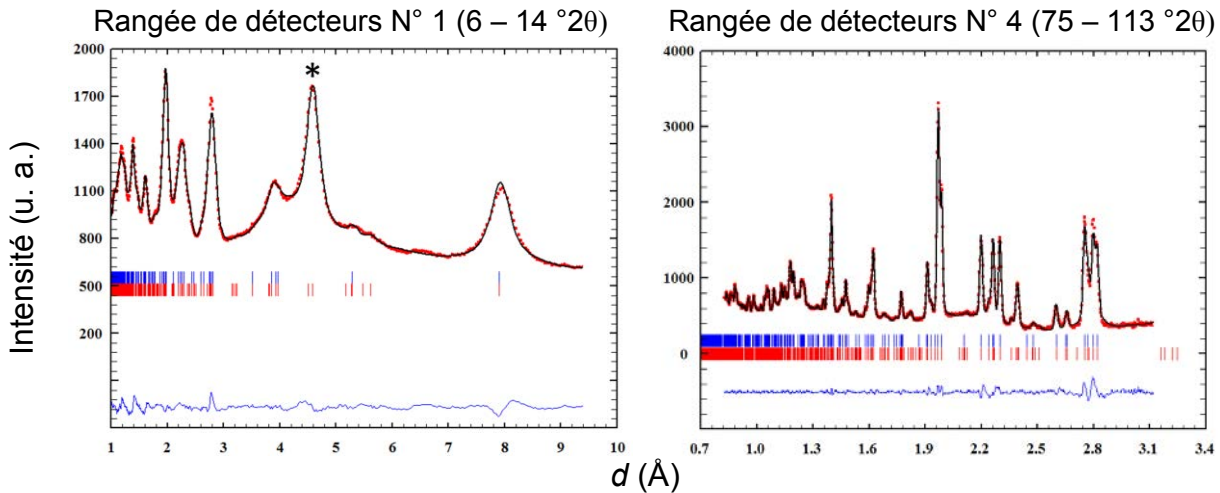
Notre volonté d'étudier la réduction *in situ* de  $\text{LaSrFeCoO}_6$  vers  $\text{LaSrFeCoO}_5$  à haute température ne nous a pas permis de descendre en dessous de la température ambiante et pour des contraintes de temps la température la plus basse à laquelle l'échantillon a été refroidi est 40 °C. La structure nucléaire de la brownmillérite à 40 °C a été modélisée en utilisant le groupe d'espace *Icmm* et la structure magnétique a été décrite en utilisant un modèle AFM de type G avec des moments magnétiques des métaux de transition (Co/Fe) alignés dans des sens opposés, entre plus proches voisins, conformément à l'étude précédente [19]. Ces hypothèses sont en accord les interactions M–O–M (ici M = Fe, Co) de super-échanges AFM attendues pour le Co (+II) dans un état de haut spin et Fe (+III) et observées dans les compositions similaires  $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$  [31],  $\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_5$  [29] et  $\text{Sr}_2\text{CoFeO}_5$  [32].

En ce qui concerne la structure nucléaire, l'utilisation du groupe d'espace *Icmm* reflète le désordre dans les couches tétraédrique comme décrit dans le Chapitre 2. L'affinement de Rietveld indique également que le cobalt et le fer sont répartis de manière aléatoire sur les sites octaédriques et tétraédriques. Si un cation avait préféré un environnement octaédrique plutôt que tétraédrique (ou inversement) des différences notables d'intensité auraient été observées sachant que les longueurs de diffusion cohérente du cobalt et du fer sont très différentes :  $9,45 \times 10^{-12}$  cm et  $2,48 \times 10^{-12}$  cm, respectivement. L'affinement de Rietveld de la structure magnétique à 40 °C, effectué en utilisant les 5 rangées de détecteurs, donne les résultats listés dans le Tableau 6-4.

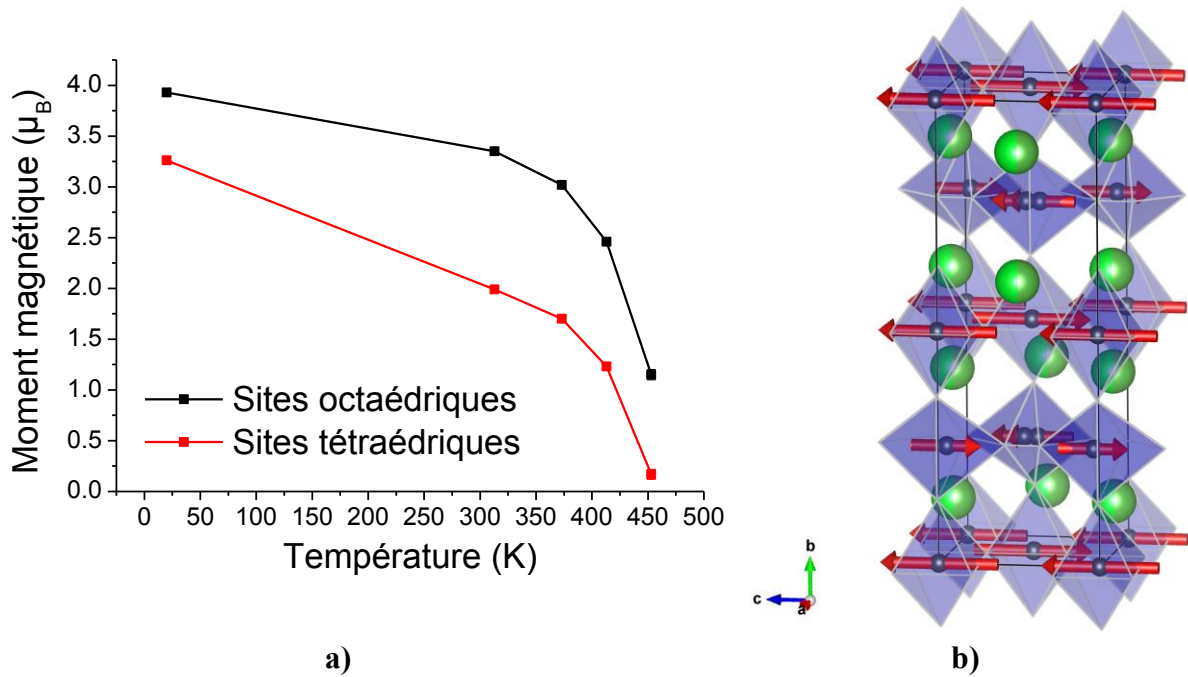
**Tableau 6-4. Paramètres nucléaires de LaSrFeCoO<sub>5</sub> obtenus 40 °C.**

Atomes	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$B_{iso}$ (Å)	$\beta_{11} \times 10^4$	$\beta_{22} \times 10^4$	$\beta_{33} \times 10^4$	$\beta_{13} \times 10^4$	Occupation
La/Sr	0,5122(4)	0,61012(9)	0	1,31(4)	-	-	-	-	0,5/0,5
Fe1/Co1	0	0	0	1,02(5)	-	-	-	-	0,5/0,5
Fe2/Co2	0,5627(8)	0,25	0,456(1)	1,22(7)	-	-	-	-	0,5/0,5
O1	0,25	0,9914(2)	0,25	-	99(9)	14(1)	102(7)	10(3)	1
O2	0,0431(8)	0,1395(2)	0	-	271(18)	22(1)	259(11)	-	1
O3	0,6262(10)	0,25	0,1109(9)	-	142(24)	21(3)	137(20)	24(5)	1

Groupe d'espace  $Icmm$  (N° 74) :  $a = 5,6375(4)$  Å,  $b = 15,897(1)$  Å,  $c = 5,5024(4)$  Å,  $\chi^2$  global = 4,60.



**Figure 6-20. Affinement de Rietveld de la brownmillérite LaSrFeCoO<sub>5</sub> à 40 °C. Les marqueurs bleus correspondent à la structure nucléaire et les rouges à la structure magnétique. Le pic le plus intense de la phase magnétique est indiqué par une étoile.**



**Figure 6-21. a) Evolution de la valeur des moments magnétiques de  $\text{LaSrFeCoO}_5$  en fonction de la température. Les valeurs à 20 K proviennent d'une étude de NPD précédente [19] – b) Représentation de la structure nucléaire et magnétique de  $\text{LaSrFeCoO}_5$  extraite des affinements de Rietveld à 40 °C.**

La représentation de la structure nucléaire et magnétique est donnée dans la Figure 6-21 b). L'étude *in situ* en fonction de la température a permis de suivre l'évolution de la valeur des moments magnétiques sur les sites tétraédriques et octaédriques. A 20 K, il a été montré que le moment magnétique du site octaédrique est supérieur à celui du site tétraédrique : 3,93(4) et 3,26(4)  $\mu_B$  respectivement [19]. Ici, la Figure 6-21 a) montre que, conformément à la loi de Brillouin, le comportement AFM de la brownmillérite peut être étendu à toute la gamme de température jusqu'à la température de Néel.

### 3. Mesures de conductivité totale de $\text{LaSrFeCoO}_6$

Des mesures de conductivité totale ont été effectuées sous air sur la pérovskite  $\text{LaSrFeCoO}_6$  afin d'évaluer le potentiel de ce matériau en tant que cathode pour SOFC. Afin de limiter les pertes de conduction électrique, le matériau a été fritté à 1250 °C sous air pour obtenir une pastille avec une densité supérieure à 90 %. La préparation de l'échantillon ainsi que la mesure ont été faites, comme décrit dans le Chapitre 2, par des mesures 4 points.

Trois étapes ont été effectuées : deux de chauffage et une de refroidissement, ont été effectués sous air. La première consiste à chauffer le composé à la température maximale de mesure pendant 12 h afin d'équilibrer la composition en oxygène. La conductivité électrique a ensuite été mesurée pendant le refroidissement jusqu' à 160 °C, à 100 °C d'intervalles puis durant le second chauffage jusqu' à 800 °C.

La dépendance en température de la conductivité totale mesurée sous air pour  $\text{LaSrFeCoO}_6$  est montrée dans la Figure 6-22.

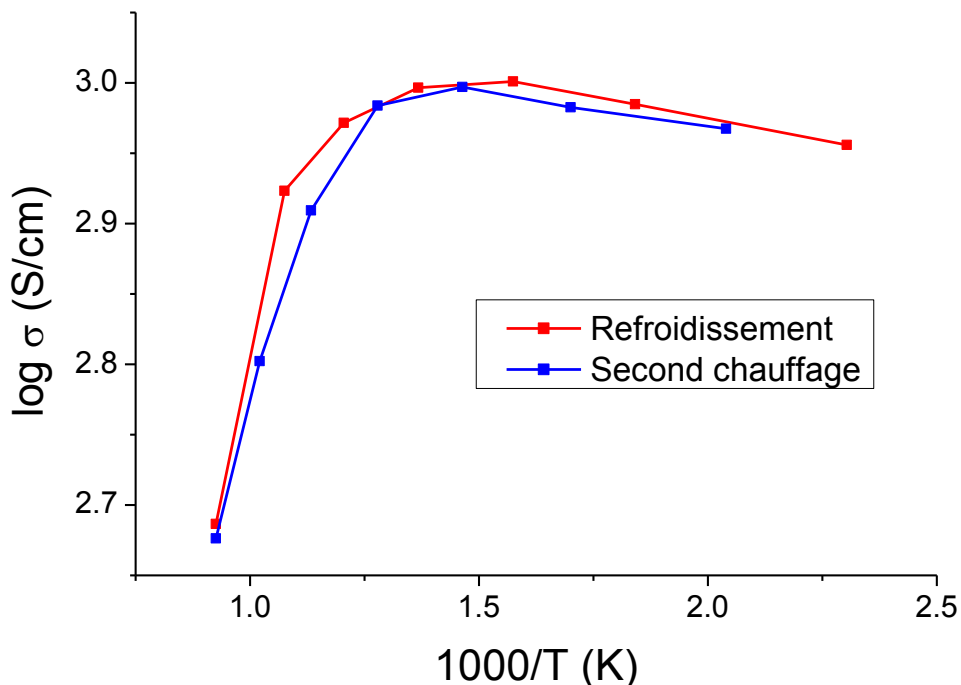


Figure 6-22. Dépendance en fonction de l'inverse de la température de la conductivité totale de  $\text{LaSrFeCoO}_{6-\delta}$  lors du refroidissement puis du chauffage sous air.

L'augmentation de la conductivité avec l'augmentation de la température depuis l'ambiante jusqu'à environ 660 °C est cohérente avec un comportement semi-conducteur de type p. Après un *maxima* atteint autour de 600 °C, la conductivité diminue avec l'augmentation de la température indiquant un comportement métallique. Ce comportement est similaire à ce qui est observé dans des pérovskites à base de cobalt [33] attribué à la perte d'oxygène dans le matériau. La formation de lacunes en oxygène accompagnée d'une réduction des métaux de transition provoque une diminution de la concentration de charge et des interactions covalentes à cause d'une perturbation du potentiel périodique de O-(Fe, Co)-O ce qui induit une localisation des porteurs de charge et diminue la conductivité. Cependant la conductivité totale à 800 °C est d'environ 480 S/cm ce qui est largement supérieur à la limite de 100 S/cm préconisée pour une électrode de SOFC.

## 4. Conclusions

Cette étude a permis de suivre *in situ* la réduction de la pérovskite rhomboédrique  $\text{LaSrFeCoO}_6$  en brownmillérite  $\text{LaSrFeCoO}_5$  par des expériences de diffraction X synchrotron et neutrons.

La distorsion rhomboédrique à température ambiante induite par la composition cationique disparaît progressivement quand la température augmente quelle que soit l'atmosphère utilisée. Cependant alors qu'elle disparaît vers 500 °C sous air, l'atmosphère réductrice provoque sa disparition dès 300 °C.

La réduction de la pérovskite  $\text{LaSrFeCoO}_{6-\delta}$  en Brownmillérite  $\text{LaSrFeCoO}_5$  se fait en deux étapes : après la disparition de la distorsion rhomboédrique initiale, une ségrégation de deux phases cubiques de paramètres de maille très proches due à un gap de miscibilité dans la stœchiométrie en oxygène de  $\text{LaSrFeCoO}_{6-\delta}$  dans la gamme de  $0,20 < \delta < 0,45$  se produit. Après disparition de la phase la plus oxydée après 40 minutes de chauffage de 400 °C, la pérovskite cubique réduite continue de perdre de l'oxygène en même temps que sa fraction massique diminue au profit de celle de la Brownmillérite  $\text{LaSrFeCoO}_5$ .

La transition est terminée près 70 minutes de chauffage à 500 °C. En maintenant le chauffage à 500 °C sous hydrogène puis en augmentant la température jusqu'à 600 °C, la structure Brownmillérite reste stable sans aucun signe de décomposition ou de transformation en une phase de symétrie plus élevée. Lors du refroidissement des pics magnétiques sont observés à partir de 180 °C et s'indexent dans une structure AFM de type G décrit précédemment [19].

Il est intéressant de noter que la réduction de  $\text{LaSrFeCoO}_6$  en  $\text{LaSrFeCoO}_5$  est réversible. En effet, en basculant sous oxygène pur et en chauffant à seulement 100 °C,  $\text{LaSrFeCoO}_5$  s'est oxydée en  $\text{LaSrFeCoO}_6$ . Cette transition très rapide n'a pas pu être suivie *in situ* lors de notre expérience. L'instabilité sous air, même à basse température, montre d'une part l'intérêt de l'étude de la brownmillérite sous hydrogène et d'autre part son aptitude à la diffusion rapide de l'oxygène est en accord avec ce qui a été observé dans des systèmes similaires tels que  $\text{SrFeO}_{2,5}$  [16].

## Références

1. Ralph, J.M., C. Rossignol, and R. Kumar, *Cathode materials for reduced-temperature SOFCs*. Journal of The Electrochemical Society, 2003. **150**(11): p. A1518-A1522.
2. Xia, C., et al., *Sm<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>CoO<sub>3</sub> cathodes for low-temperature SOFCs*. Solid State Ionics, 2002. **149**(1): p. 11-19.
3. Liu, Y., et al., *Fabrication of Sm<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>CoO<sub>3-δ</sub>-Sm<sub>0.1</sub>Ce<sub>0.9</sub>O<sub>2-δ</sub> cathodes for solid oxide fuel cells using combustion CVD*. Solid State Ionics, 2004. **166**(3-4): p. 261-268.
4. Xia, C. and M. Liu, *Low-temperature SOFCs based on Gd<sub>0.1</sub>Ce<sub>0.9</sub>O<sub>1.95</sub> fabricated by dry pressing*. Solid State Ionics, 2001. **144**(3): p. 249-255.
5. Liu, Y., S. Zha, and M. Liu, *Nanocomposite electrodes fabricated by a particle-solution spraying process for low-temperature SOFCs*. Chemistry of materials, 2004. **16**(18): p. 3502-3506.
6. Shao, Z. and S.M. Haile, *A high-performance cathode for the next generation of solid-oxide fuel cells*. Nature, 2004. **431**(7005): p. 170-173.
7. Švarcová, S., et al., *Structural instability of cubic perovskite Ba<sub>x</sub>Sr<sub>1-x</sub>Co<sub>1-y</sub>Fe<sub>y</sub>O<sub>3-δ</sub>*. Solid State Ionics, 2008. **178**(35–36): p. 1787-1791.
8. McIntosh, S., et al., *Oxygen stoichiometry and chemical expansion of Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>Co<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> measured by in situ neutron diffraction*. Chemistry of materials, 2006. **18**(8): p. 2187-2193.
9. Tsujimoto, Y., et al., *Infinite-layer iron oxide with a square-planar coordination*. Nature, 2007. **450**(7172): p. 1062-1065.
10. Grunbaum, N., et al., *Phase equilibrium and electrical conductivity of SrCo<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub>*. Journal of Solid State Chemistry, 2004. **177**(7): p. 2350-2357.
11. Kozhevnikov, V.L., et al., *Electrical Properties of the Ferrite SrFeO<sub>y</sub> at High Temperatures*. Journal of Solid State Chemistry, 2001. **158**(2): p. 320-326.
12. Le Toquin, R., et al., *Time-Resolved in Situ Studies of Oxygen Intercalation into SrCoO<sub>2.5</sub>, Performed by Neutron Diffraction and X-ray Absorption Spectroscopy*. Journal of the American Chemical Society, 2006. **128**(40): p. 13161-13174.
13. Nemudry, A., et al., *Electrochemical topotactic oxidation of nonstoichiometric perovskites at ambient temperature*. Solid State Sciences, 2002. **4**(5): p. 677-690.
14. Patrakeeve, M.V., et al., *Ion–electron transport in strontium ferrites: relationships with structural features and stability*. Solid State Sciences, 2004. **6**(9): p. 907-913.

15. Nemudry, A., P. Rudolf, and R. Schöllhorn, *Topotactic Electrochemical Redox Reactions of the Defect Perovskite  $\text{SrCoO}_{2.5+x}$* . Chemistry of Materials, 1996. **8**(9): p. 2232-2238.
16. Paulus, W., et al., *Lattice dynamics to trigger low temperature oxygen mobility in solid oxide ion conductors*. Journal of the American Chemical Society, 2008. **130**(47): p. 16080-16085.
17. Goodenough, J.B., *Oxide-ion electrolytes*. Annual review of materials research, 2003. **33**(1): p. 91-128.
18. Speakman, S., et al., *In-situ diffraction study of  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$* . Solid State Ionics, 2002. **149**(3): p. 247-259.
19. El Shinawi, H., et al.,  *$\text{LaSrCoFeO}_5$ ,  $\text{LaSrCoFeO}_{5.5}$  and  $\text{LaSrCoFeO}_{5.5}$ : new La–Sr–Co–Fe perovskites*. Journal of Materials Chemistry, 2010. **20**(16): p. 3253-3259.
20. Goodenough, J.B., *Magnetism and chemical bond*. 1963, Interscience publishers.
21. Wollan, E. and W. Koehler, *Neutron Diffraction Study of the Magnetic Properties of the Series of Perovskite-Type Compounds  $\text{La}_{(1-x)}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$* . Physical Review, 1955. **100**(2): p. 545.
22. Woodward, P.M., *Octahedral tilting in perovskites. II. Structure stabilizing forces*. Acta Crystallographica Section B: Structural Science, 1997. **53**(1): p. 44-66.
23. Karpinsky, D., et al., *Crystal structure and magnetic ordering of the  $\text{LaCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  system*. Journal of Physics: Condensed Matter, 2005. **17**(46): p. 7219.
24. Wang, S., et al., *High temperature properties of  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  phase structure and electrical conductivity*. Solid State Ionics, 2003. **159**(1-2): p. 71-78.
25. Geller, S. and V. Bala, *Crystallographic studies of perovskite-like compounds. II. Rare earth alluminates*. Acta Crystallographica, 1956. **9**(12): p. 1019-1025.
26. Bueble, S., et al., *Influence of the ferroelastic twin domain structure on the  $\{100\}$  surface morphology of  $\text{LaAlO}_3$  HTSC substrates*. Surface science, 1998. **400**(1): p. 345-355.
27. Hodges, J., et al., *Evolution of oxygen-vacancy ordered crystal structures in the perovskite series  $\text{Sr}_n\text{Fe}_n\text{O}_{3n-1}$  ( $n = 2, 4, 8$ , and  $\infty$ ), and the relationship to electronic and magnetic properties*. Journal of Solid State Chemistry, 2000. **151**(2): p. 190-209.
28. D'Hondt, H., et al., *Tetrahedral chain order in the  $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$  brownmillerite*. Chemistry of Materials, 2008. **20**(22): p. 7188-7194.
29. Takeda, T., Y. Yamaguchi, and H. Watanabe, *Magnetic structure of  $\text{SrCoO}_{2.5}$* . Journal of the Physical Society of Japan, 1972. **33**(4): p. 970-972.
30. Takeda, T., et al., *Magnetic structure of  $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$* . Journal of the Physical Society of Japan, 1968. **24**(3): p. 446-452.



31. Greaves, C., et al., *A powder neutron diffraction investigation of the nuclear and magnetic structure of  $Sr_2Fe_2O_5$* . Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry, 1975. **31**(3): p. 641-646.
32. Battle, P., T. Gibb, and P. Lightfoot, *The crystal and magnetic structures of  $Sr_2CoFeO_5$* . Journal of Solid State Chemistry, 1988. **76**(2): p. 334-339.
33. Kostogloudis, G.C. and C. Ftikos, *Properties of A-site-deficient  $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$ -based perovskite oxides*. Solid State Ionics, 1999. **126**(1): p. 143-151.



## Conclusion générale et perspectives

---

Les piles à combustible SOFC sont des dispositifs électrochimiques qui permettent de convertir l'énergie chimique d'un combustible en électricité. La diminution de leur température de fonctionnement de 1000 °C vers 600 °C permettrait de diminuer les contraintes importantes sur les matériaux utilisés. En ce qui concerne les électrodes, le développement de matériaux possédant des propriétés de conduction mixte est un enjeu primordial pour l'amélioration des performances des SOFC à des températures intermédiaires. Les travaux effectués dans le cadre de cette thèse ont été essentiellement consacrés à la caractérisation en conditions d'opérations d'oxydes possédant des propriétés de conduction mixte par des études *in situ* sur les grands instruments. Ce travail se divise principalement en trois parties. La première étant la synthèse de matériaux existants ou inédits, la seconde porte sur l'étude en laboratoire par DRX *ex situ* ou *in situ*, ATG, titration iodométrique et mesures de conductivité totale et la dernière est consacrée à l'étude *in situ* de la réactivité du matériau en fonction de la température et de l'atmosphère gazeuse (O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>) à l'aide des grands instruments. Ces techniques ont l'avantage de donner accès de façon précise au taux d'oxygène ainsi qu'à sa position exacte dans la structure réelle moyenne en conditions de fonctionnement.

Il existe une multitude de composés présentant des propriétés de conduction mixte. Notre choix s'est porté sur des composés de structure dérivée de la pérovskite; à savoir :

- i. Les structures de type K<sub>2</sub>NiF<sub>4</sub> ;
- ii. La brownmillérite ;
- iii. Les pérovskites doubles ordonnées en site A.

L'ensemble de ces composés présentent des lacunes en oxygène et sont susceptibles de présenter des propriétés de conduction mixte.

Le choix raisonné de la composition cationique des matériaux que nous avons étudiés de type RP s'est basé sur l'état de l'art actuel : les composés La<sub>2-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>4±δ</sub> où  $x = 2,0$  et  $0,7 \leq x \leq 1,0$  (Chapitre 3) dérivent du composé de référence comme cathode La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3-δ</sub>. Pr<sub>2</sub>NiO<sub>4+δ</sub> (Chapitre 4) présente le meilleur coefficient de diffusion ionique dans les structures de type K<sub>2</sub>NiF<sub>4</sub>. La brownmillérite LaSrFeCoO<sub>5</sub> dérive de la pérovskite La<sub>0,6</sub>Sr<sub>0,4</sub>Co<sub>0,2</sub>Fe<sub>0,8</sub>O<sub>3-δ</sub> (un matériaux de

cathode prometteur) qui possède d'excellentes propriétés de conduction mixte (Chapitre 5). Les pérovskites doubles présentent le plus grand coefficient d'échange de surface pour les oxydes dérivés de la pérovskite (Chapitre 6).

Dans les composés  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{4\pm\delta}$  où  $x = 2,0$  et  $0,7 \leq x \leq 1,0$ , l'étude du comportement sous flux d'hydrogène dilué a mis en évidence pour  $\text{Sr}_2\text{MnO}_{4-\delta}$  ( $x = 2$ ) que la perte d'oxygène s'accompagne d'une transition structurale (quadratique vers monoclinique) pour  $\text{Sr}_2\text{MnO}_{3,5}$  liée à la mise en ordre des lacunes d'oxygène dans les couches équatoriales et que cet arrangement persiste sous hydrogène jusqu'à 550 °C, température au-delà de laquelle la structure se décompose [1]. L'ordre des lacunes aux températures de fonctionnement des SOFC est en général préjudiciable à une bonne diffusion ionique, même si les mesures de conduction électrique sous atmosphère réductrice dans  $\text{Sr}_2\text{MnO}_{3,5}$  méritent d'être envisagées. Le dopage au lanthane de cette composition a permis d'insérer de l'oxygène en site interstitiel jusqu'à une valeur inédite de  $\delta = 0,47(2)$  pour la composition  $x = 0,8$  [2]. L'étude *in situ* par NPD de l'oxydation de ce composé a permis de mettre en évidence une phase intermédiaire [3] que nous avons également retrouvée dans le composé  $x = 0,7$ . Il s'avère que tous les composés dopés au lanthane ne sont pas stables sous air aux températures de fonctionnement de SOFC (~800 °C) et présentent des conductivités électroniques insuffisantes ce qui empêche leur utilisation en tant que cathode. Cependant, les mesures de conductivité électrique sous atmosphère d'hydrogène dilué, pour des applications comme anode de SOFC, pourraient être intéressantes.

L'étude DRX synchrotron de  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4,22}$  a mis en évidence sa symétrie monoclinique à température ambiante accompagnée d'une modulation incommensurable qui persiste jusqu'à au moins 900 °C alors que les études précédentes annonçaient une symétrie orthorhombique sans modulation. Une cellule de réactivité développée à l'ISCR a permis d'étudier le comportement à haute température par diffraction en transmission en capillaire sous différentes atmosphères. Une ségrégation de phase originale qui intervient au-delà de 800 °C a été mise en évidence ; elle s'explique par une différence de stœchiométrie en oxygène entre deux phases HTT très proches. De plus, dans la gamme de température 480 – 800 °C, la structure moyenne de la phase HTT monophasée ne peut pas être décrite par le modèle  $P4_2/ncm$  proposé précédemment [4], mais par la structure désordonnée de groupe d'espace  $F4/mmm$  modulée de manière incommensurable. Finalement, nous avons montré que les produits et la cinétique de la réaction de décomposition de  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  en

$\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10-\delta}$  et  $\text{PrO}_y$  sont très dépendants de la pression partielle en oxygène et de la morphologie/microstructure de l'échantillon.

L'étude de NPD par TOF lors de la réduction de  $\text{LaSrFeCoO}_6$  en  $\text{LaSrFeCoO}_5$  de structure brownmillérite a permis non seulement de mettre en évidence des phase intermédiaires sous-stœchiométriques en oxygène de symétrie cubique à 350 °C dont l'une est probablement la phase  $\text{LaSrFeCoO}_{5,5}$  rhomboédrique à température ambiante isolée précédemment [5] mais aussi d'accéder à la température de Néel de la brownmillérite et de suivre l'évolution de la structure magnétique au refroidissement.

Les composés  $\text{NdBaCo}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_{5+\delta}$  où  $0 \leq x \leq 2$  ont montré des conductivités électriques totales très prometteuses pour des applications en tant que cathode de SOFC [6]. De plus, la confrontation de la MD et de la NPD combinée à la MEM a donné des résultats concordants : la diffusion de l'oxygène se fait par un mécanisme bidimensionnel induit par l'ordre sur le site A [7].

Ce travail de thèse a été mené au travers de collaborations nationales et internationales avec l'ICMCB de Bordeaux pour l'étude sur  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ , le laboratoire SPMS de l'Ecole Centrale Paris pour les simulations de MD sur  $\text{NdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ , la *School of Chemistry at the University of Birmingham* sur les études NDP de  $\text{La}_{1,2}\text{Sr}_{0,8}\text{MnO}_{4+\delta}$ ,  $\text{Sr}_2\text{MnO}_{4-\delta}$  et  $\text{LaSrFeCoO}_6$  et *Imperial College of London* où j'ai passé trois mois grâce à une bourse de mobilité sortante de Rennes Métropole et à *Kageyama's Lab at University of Kyoto* où j'ai séjourné deux semaines dans le cadre d'un contrat PRC CNRS-JSPS pour effectuer des expériences sous haute pression d'ozone sur  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ .

Ce travail a donné lieu à cinq publications dans des journaux internationaux dont une est encore dans le processus de soumission et deux actes de congrès. Par ailleurs, la plupart de ces résultats ont été présentés lors de communication orales à des conférences internationales.

Les résultats obtenus dans le cadre de cette ont soulevé/suscité de nouvelles problématiques avec des perspectives intéressantes :

- i. Amélioration de la stabilité sous air à haute température dans le système  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{4+\delta}$  par substitution cationique.

- ii. Des mesures de type PDF-NPD sur la phase oxydée  $\text{La}_{1,3}\text{Sr}_{0,7}\text{MnO}_{4,47}$  pour pouvoir accéder à l'arrangement à courte distance des oxygènes sur le site interstitiel et voir si la structure locale est quadratique comme indiqué par la structure moyenne.
- iii. Diffraction sur monocristal de  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  pour identifier les vecteurs de modulation, résoudre la structure modulée et connaître leur évolution en fonction de la température.
- iv. Des mesures IEDP-SIMS (pour *Isotope Exchange Depth Profiling - Secondary Ion Mass Spectrometry*) et ASR sur les pérovskites  $\text{NdBaCo}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_{5+\delta}$  où  $0 \leq x \leq 2$  afin de voir dans quelle mesure la substitution au manganèse (dont le principal avantage a été de diminuer le TEC tout en maintenant une conductivité électronique suffisante) affecte les propriétés de diffusion ionique et électrochimiques.

### Références

1. Broux, T., et al., *Reduction of  $\text{Sr}_2\text{MnO}_4$  Investigated by High Temperature in Situ Neutron Powder Diffraction under Hydrogen Flow*. Inorganic chemistry, 2013. **52**(2): p. 1009-1017.
2. Broux, T., et al. *Structure and Reactivity of the  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{4+\delta}$  ( $0.7 \leq X \leq 1.0$ ) Solid Solutions in Oxidizing Condition*. in *Key Engineering Materials*. 2014. Trans Tech Publ.
3. Broux, T., et al., *Unprecedented High Solubility of Oxygen Interstitial Defects in  $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{0.8}\text{MnO}_{4+\delta}$  up to  $\delta = 0.42$  Revealed by In Situ High Temperature Neutron Powder Diffraction in Flowing  $\text{O}_2$* . Chemistry of Materials, 2013. **25**(20): p. 4053-4063.
4. Allancon, C., et al., *Crystal structure of the high temperature phase of oxidised  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$* . Zeitschrift Fur Physik B-Condensed Matter, 1996. **100**(1): p. 85-90.
5. El Shinawi, H., et al.,  *$\text{LaSrCoFeO}_5$ ,  $\text{LaSrCoFeO}_{5.5}\text{F}$  and  $\text{LaSrCoFeO}_{5.5}$ : new La–Sr–Co–Fe perovskites*. Journal of Materials Chemistry, 2010. **20**(16): p. 3253-3259.
6. Bahout, M., et al., *High temperature structural stability, electrical properties and chemical reactivity of  $\text{NdBaCo}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_{5+\delta}$  ( $0 \leq x < 2$ ) perovskites for use as cathode in Solid Oxide Fuel Cells*. Journal of Materials Chemistry A, 2014.
7. Hu, Y., et al., *Oxygen diffusion mechanism in the mixed ion-electron conductor  $\text{NdBaCo}_2\text{O}_{5+x}$* . Journal of Materials Chemistry, 2012. **22**(36): p. 18744-18747.





VU :

**Les directeurs de thèse**

Bahout Mona et Hernandez Olivier

VU :

**Le responsable de l'école doctorale**

Jean-François Carpentier

VU pour autorisation de soutenance

Rennes, le

**Le président de l'université de Rennes 1**

Guy Cathelineau

VU après soutenance pour autorisation de publication :

**Le président de jury,**

Colin Greaves